

⑯ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

⑯ ⑫ Offenlegungsschrift  
⑯ ⑯ DE 197 44 792 A 1

⑯ Int. Cl. 6:  
C 07 C 50/22

C 07 C 13/64  
C 07 C 22/04  
C 07 C 35/44  
C 07 C 39/17  
C 07 C 63/49  
C 07 C 47/546  
C 07 C 33/34  
C 07 D 269/02  
C 07 C 211/61  
C 09 K 11/06  
G 01 N 21/66

DE 197 44 792 A 1

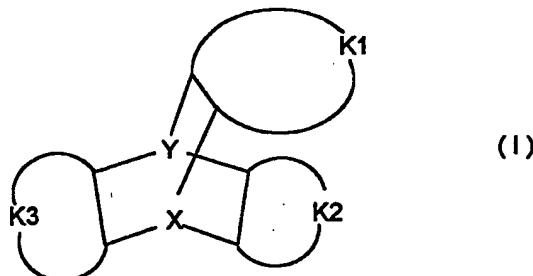
// C07F 7/02, 9/70, 9/6564, C07D 521/00, 263/02, 271/107, 487/18

⑯ ⑯ Anmelder:  
Hoechst AG, 65929 Frankfurt, DE

⑯ ⑯ Erfinder:  
Salbeck, Josef, Dr., 65779 Kelkheim, DE; Becker, Heinrich, Dr., 61479 Glashütten, DE; Kreuder, Willi, Dr., 55126 Mainz, DE; Weinfurtner, Karl Heinz, Dipl.-Chem., 93057 Regensburg, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑯ ⑯ Triptycenderivate und ihre Verwendung für optoelektronische Anwendungen, insbesondere als Elektrolumineszenzmaterialien  
⑯ ⑯ Triptycenvorrichtungen der Formel (I)



wobei die Symbole in der Formel folgende Bedeutungen  
haben:

K<sup>1</sup>, K<sup>2</sup>, K<sup>3</sup> sind, gleich oder verschieden, mono- oder polycyclische Systeme, die gegebenenfalls Heteroatome, vorzugsweise N, S, O, enthalten und  
X, Y sind, gleich oder verschieden, CR<sup>1</sup>, N, P, As, SiR<sup>2</sup>;  
R<sup>1</sup> ist, gleich oder verschieden, H, Halogen, Pseudohalogenen oder ein Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 30 C-Atomen, der gegebenenfalls auch Heteroatome, vorzugsweise -O-, -N- und/oder -S-, enthält;  
R<sup>2</sup> ist, gleich oder verschieden, ein Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 30 C-Atomen, der gegebenenfalls auch Heteroatome, vorzugsweise -O-, -N- und/oder -S-, enthält;  
eignen sich zur Verwendung in Elektrolumineszenzvorrichtungen.

DE 197 44 792 A 1

## Beschreibung

Es besteht ein hoher industrieller Bedarf an großflächigen Festkörper-Lichtquellen für eine Reihe von Anwendungen, überwiegend im Bereich von Anzeigeelementen, der Bildschirmtechnologie und der Beleuchtungstechnik. Die an diese 5 Lichtquellen gestellten Anforderungen können zur Zeit von keiner der bestehenden Technologien völlig befriedigend gelöst werden.

Als Alternative zu herkömmlichen Anzeigeelementen, wie Glühlampen, Gasentladungslampen und nicht selbstleuchtenden Flüssigkristallanzeigeelementen, sind bereits seit einiger Zeit Elektrolumineszenz(EL)-materialien und -vorrichtungen, wie lichtemittierende Dioden (LED), bekannt.

10 Elektrolumineszenzmaterialien sind Stoffe, die befähigt sind, beim Anlegen eines elektrischen Feldes Licht abzustrahlen. Das physikalische Modell zur Beschreibung dieses Effektes basiert auf der strahlenden Rekombination von Elektronen und Elektronenlücken ("Löchern"). Bei lichtemittierenden Dioden werden die Ladungsträger über die Kathode bzw. Anode in das Elektrolumineszenzmaterial injiziert.

Elektrolumineszenzvorrichtungen enthalten ein Lumineszenzmaterial als lichtemittierende Schicht.

15 Allgemein sind Elektrolumineszenzmaterialien und -vorrichtungen beispielsweise beschrieben in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol A9, 5th Ed. VCH Verlag 1987 und der dort zitierten Literatur.

Neben anorganischen Stoffen, wie ZnS/Mn oder GaAs, sind auch organische Verbindungen als EL-Materialien bekannt geworden.

20 Eine Beschreibung von EL-Vorrichtungen, die niedermolekulare organischen EL-Materialien enthalten, findet sich beispielsweise in US 4,539,507.

Obwohl mit solchen Materialien gute Ergebnisse erzielt wurden, bietet das Eigenschaftsprofil solcher Verbindungen noch durchaus Raum für Verbesserungen.

25 Da zudem die Entwicklung von Elektrolumineszenzmaterialien noch in keiner Weise als abgeschlossen betrachtet werden kann, sind die Hersteller von Beleuchtungs- und Anzeigevorrichtungen nach wie vor an den unterschiedlichsten Elektrolumineszenzmaterialien für solche Vorrichtungen interessiert.

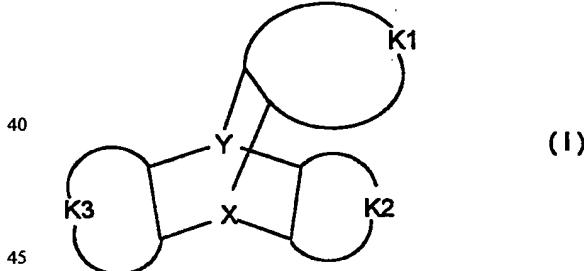
Dies liegt unter anderem auch daran, daß erst das Zusammenwirken des Elektrolumineszenzmaterials mit den weiteren Bauteilen der Vorrichtungen Rückschlüsse auf die Eignung auch des Elektrolumineszenzmaterials zuläßt.

30 Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, neue Elektrolumineszenzmaterialien bereitzustellen, die bei Verwendung in Beleuchtungs- oder Anzeigevorrichtungen geeignet sind, das Eigenschaftsprofil dieser Vorrichtungen zu verbessern.

Es wurde nun überraschend gefunden, daß sich bestimmte Derivate des Triptycens in besonderer Weise zur Verwendung als Elektrolumineszenzmaterialien eignen.

Ein Gegenstand der Erfindung ist daher die Verwendung eines Triptycenderivats der Formel (I) in einer Elektrolumineszenzvorrichtung,

35



wobei die Symbole in der Formel folgende Bedeutungen haben:

K<sup>1</sup>, K<sup>2</sup>, K<sup>3</sup> sind, gleich oder verschieden, mono- oder polycyclische Systeme, die gegebenenfalls Heteroatome, vorzugsweise N, S, O, enthalten und die gegebenenfalls substituiert sind;

50 X, Y sind, gleich oder verschieden, CR<sup>1</sup>, N, P, As, SiR<sup>2</sup>;

R<sup>1</sup> ist, gleich oder verschieden, H, Halogen, Pseudothalogen oder ein Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 30 C-Atomen, der gegebenenfalls auch Heteroatome, vorzugsweise -O-, -N- und/oder -S-, enthält;

R<sup>2</sup> ist, gleich oder verschieden, ein Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 30 C-Atomen, der gegebenenfalls auch Heteroatome, vorzugsweise -O-, -N- und/oder -S-, enthält.

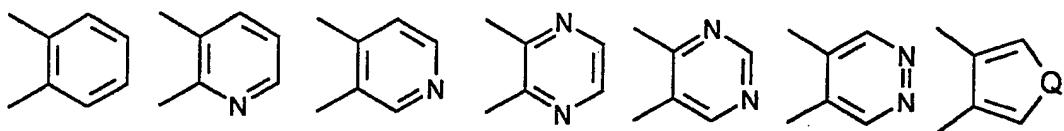
55 Verbindungen der Formel (I) zeichnen sich durch eine ausreichende bis gute Löslichkeit in gängigen organischen Lösungsmitteln, gute Filmbildungseigenschaften und eine verringerte Tendenz zur Kristallisation aus. Dadurch wird die Herstellung von Elektrolumineszenzvorrichtungen erleichtert und ihre Lebensdauer erhöht. Die Emissionseigenschaften der erfindungsgemäß eingesetzten Verbindungen können durch die Wahl geeigneter Substituenten über den ganzen Bereich des sichtbaren Spektrums eingestellt werden. Darüber hinaus erlaubt die kovalent gebundene Anordnung der verschiedenen Teile der Triptycenverbindung einen molekularen Aufbau in der Weise, daß in verschiedenen Teilen des Moleküls unabhängig bestimmte Eigenschaften eingestellt werden können. So kann ein Teil z. B. Ladungstransport- oder Ladungsinjektionseigenschaften besitzen, während der andere lichtemittierende Eigenschaften besitzt.

Vorzugsweise ist mindestens einer der Systeme K<sup>1-3</sup> ein Fluorophor.

Ein Fluorophor im Sinne der Erfindung ist eine Atom-Gruppierung, die dem Triptycenderivat Fluoreszenz verleiht, beispielsweise ein ausgedehntes aromatisches System.

Weiterhin bevorzugt ist es, daß alle drei Systeme K<sup>1-3</sup> konjugiert sind.

Bevorzugte, gegebenenfalls substituierte und/oder bi- oder polycyclische konjugierte Systeme sind:

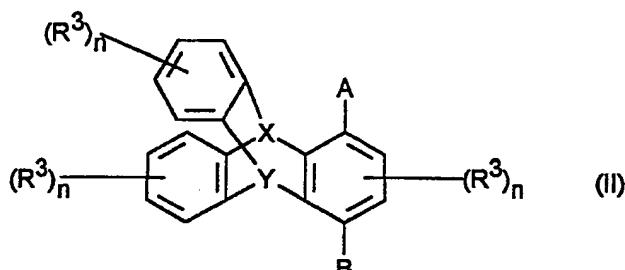


5

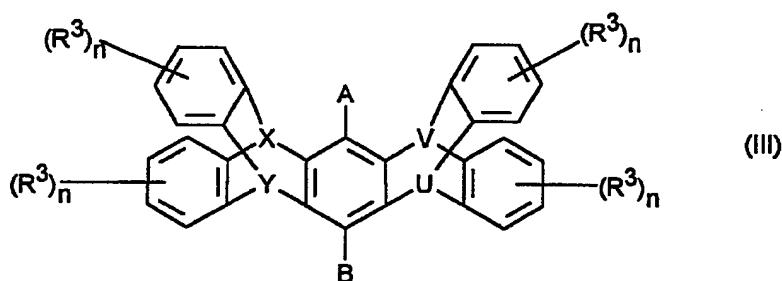
mit  $Q = S, O, NR^2$ .

Besonders bevorzugte Verbindungen der allgemeinen Formel (I) sind Triptycenderivate der Formel (II) und Formel (III).

10



15



25

30

wobei die Symbole und Indizes folgende Bedeutungen haben:  
X, Y, U, V sind, gleich oder verschieden,  $CR^1, N, P, As, SiR^2$ ;

35

 $R^1$  ist, gleich oder verschieden, H, Halogen, Pseudohalogen oder ein Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 30 C-Atomen, der gegebenenfalls auch Heteroatome, vorzugsweise -O-, -N- und/oder -S-, enthalten kann;

40

 $R^2$  ist, gleich oder verschieden, ein Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 30 C-Atomen, der gegebenenfalls auch Heteroatome, vorzugsweise -O-, -N- und/oder -S-, enthalten kann; $R^3$  ist, gleich oder verschieden, F, Cl, Br, I, CN,  $NO_2$ , eine unverzweigte oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 22 C-Atomen, wobei eine oder mehrere  $-CH_2$ -Gruppen durch -O-, -S-,  $-SO_2$ , -O-CO-, -CO-O-, Aryl oder Heteroaryl (mit jeweils 4 bis 10 C-Atomen) ersetzt sein können, mit der Maßgabe, daß nicht zwei Sauerstoffatome unmittelbar miteinander gebunden sein dürfen, und wobei ein, mehrere oder alle H-Atome durch F ersetzt sein können, und wobei zwei am selben Ring befindliche Substituenten  $R^2$  unter Ausbildung eines Ringes oder weiteren anellierten Ringsystems miteinander verknüpft sein können oder auch, gegebenenfalls partiell, hydriert sein können und Substituenten, vorzugsweise des Typs  $R^1$ , tragen können, mit der Maßgabe, daß die Zahl der Substituenten nicht größer ist als die Gesamtzahl der C-Atome;

45

 $n$  ist, gleich oder verschieden, 0, 1, 2, 3, 4, 5;

50

A, B sind, gleich oder verschieden, Gruppen der Formel

 $(-M)_a(-E)_b(-M)_c(-E)_d(-M)_e(-E)_f(-M)_g(-E)_hR^4$ 

wobei die Symbole und Indizes folgende Bedeutungen haben:

55

M ist, gleich oder verschieden  $-CR^8=CR^6, -C=C-, -CR^7=N-, -N=CR^7-$ ;E ist, gleich oder verschieden, Pyrazin-2,5-diy, Pyridazin-3,6-diy, Pyridin-2,5-diy, Pyrimidin-2,5-diy, (1,3,4)-Thiadiazol-2,5-diy, 1,3-Thiazol-2,4-diy, 1,3-Thiazol-2,5-diy, Thiophen-2,4-diy, Thiophen-2,5-diy, Naphthalin-2,6-diy, Naphthalin-1,4-diy oder Naphthalin-1,5-diy, wobei eine oder zwei CH-Gruppen durch N ersetzt sein können, 1,3-Oxazol-2,4-diy, 1,3-Oxazol-2,5-diy, (1,3,4)-Oxadiazol-2,5-diy, 4,4'-Biphenylen, Anthracen-diy, Carbazol-diy, Benzoxazol-diy, Inden-2,5-diy, Inden-2,6-diy, wobei in den Ringsystemen ein oder mehrere H-Atome durch Reste  $R^8$  substituiert sein können;

60

 $R^4, R^5, R^6, R^7$  sind gleich oder verschiedena) Wasserstoff, -F, -Cl, -CF<sub>3</sub>, -CN,  $NR^9R^{10}$ 

65

b) ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest (mit oder ohne asymmetrisches C-Atom) mit 1 bis 20 C-Atomen, wobei

b1) eine oder mehrere nicht benachbarte und nicht terminale  $CH_2$ -Gruppen durch -O-, -S-, -CO-, -CO-O-, -O-CO-, -O-CO-O- oder  $-Si(CH_3)_2$  ersetzt sein können und/oder

b2) eine oder mehrere CH<sub>2</sub>-Gruppen durch -CH=CH-, -C≡C-, Cyclopropan-1,2-diyl, 1,4-Phenylen, 1,4-Cyclohexylen oder 1,3-Cyclopentylen ersetzt sein können und/oder  
 b3) ein oder mehrere H-Atome durch F, CN und/oder Cl ersetzt sein können;

## 5 R<sup>8</sup> ist gleich oder verschieden

a) -F, -Cl, -CF<sub>3</sub>, -CN, NO<sub>2</sub>-  
 b) ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest (mit oder ohne asymmetrisches C-Atom) mit 1 bis 20 C-Atomen, wobei

- b1) eine oder mehrere nicht benachbarte und nicht terminale CH<sub>2</sub>-Gruppen durch -O-, -S-, -CO-, -CO-O-, -O-CO-, -O-CO-O-, -N H-, N(C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl), -N-Phenyl-, -N-Tolyl-, -N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-OCH<sub>3</sub>)- oder -Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>- ersetzt sein können und/oder
- b2) eine oder mehrere CH<sub>2</sub>-Gruppen durch -CH=CH-, -C≡C-, 1,4-Phenylen ersetzt sein können und/oder
- b3) ein oder mehrere H-Atome durch F, CN und/oder Cl ersetzt sein können;

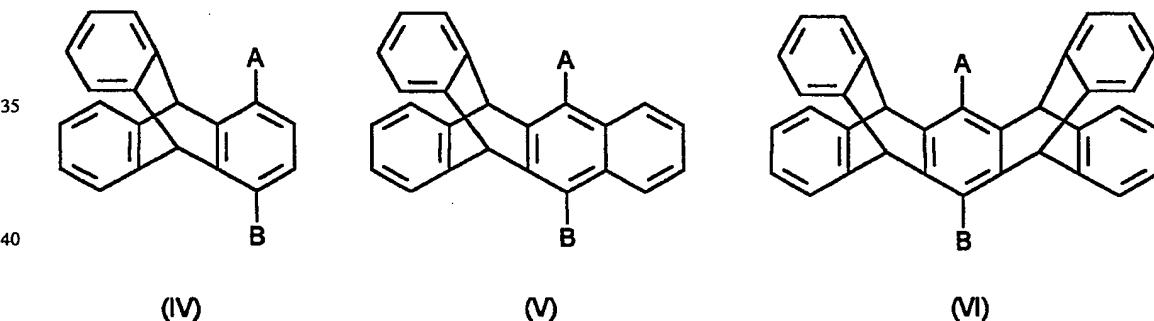
15  $R^9, R^{10}$  sind gleich oder verschieden

20 a) Wasserstoff  
b) ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest (mit oder ohne asymmetrisches C-Atom) mit 1 bis 20 C-Atomen, wobei

- b1) eine oder mehrere nicht untereinander oder dem Stickstoff benachbarte  $\text{CH}_2$ -Gruppen durch -O-, -S-, -CO-, -CO-O-, -O-CO-, -O-CO-O-, oder -Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>- ersetzt sein können und/oder
- b2) eine oder mehrere  $\text{CH}_2$ -Gruppen durch -CH=CH-, -C≡C-, Cyclopropan-1,2-diyl, 1,4-Phenylen, 1,4-Cyclohexylen oder 1,3-Cyclopentylen ersetzt sein können und/oder
- b3) ein oder mehrere H-Atome durch F, CN und/oder Cl ersetzt sein können und
- b4) R<sup>6</sup> und R<sup>9</sup> zusammen auch einen Ring bilden können;

25

a, b, c, d, e, f, g, h sind unabhängig voneinander 0 oder 1. Vorzugsweise beträgt die Summe der Indizes mindestens 1, besonders bevorzugt mindestens 2. Besonders bevorzugt ist die Summe  $b + d + f + h \geq 1$ , ganz besonders bevorzugt  $\geq 2$ .  
 30 Besonders bevorzugte Verbindungen der Formel (I) sind Verbindungen der Formeln (IV), (V) und (VI),



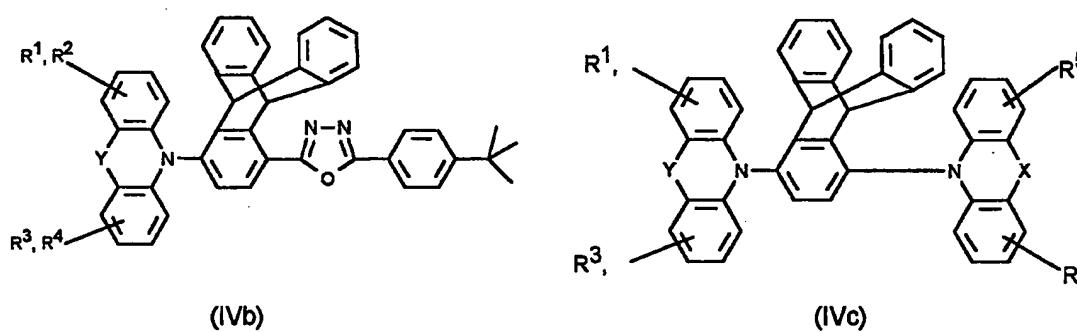
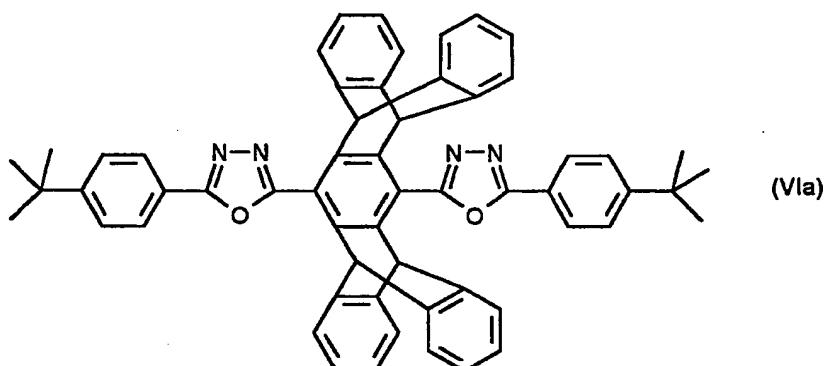
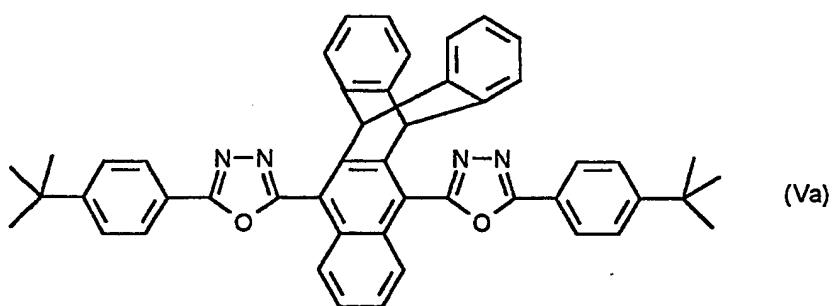
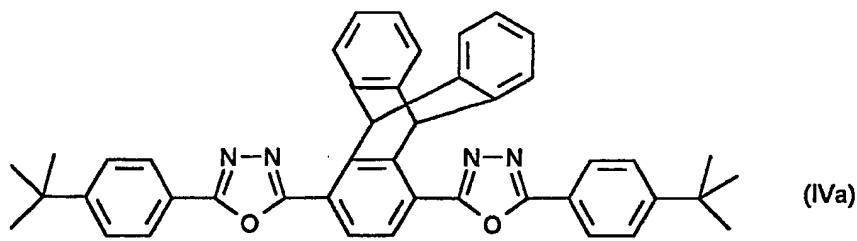
45 wobei die Gruppen A und B die oben angegebenen Bedeutungen haben.

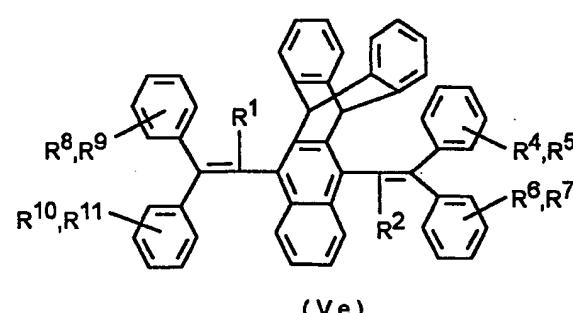
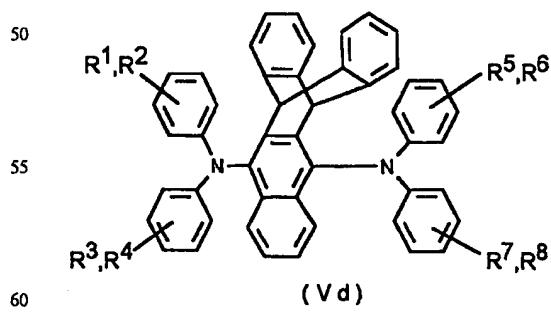
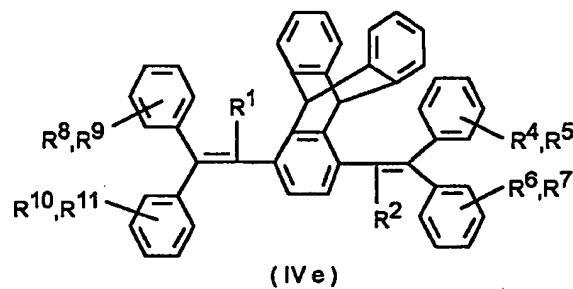
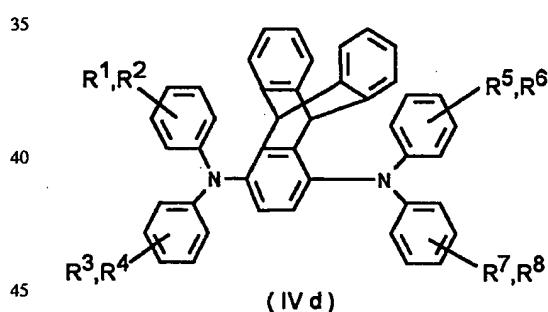
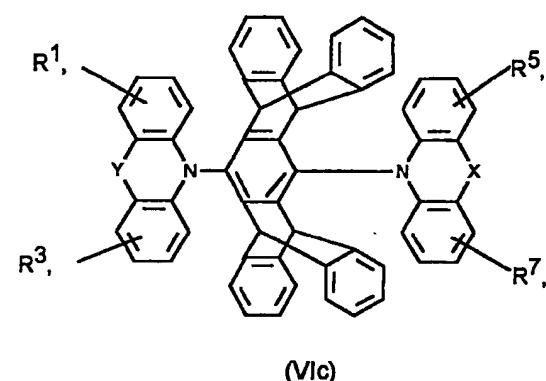
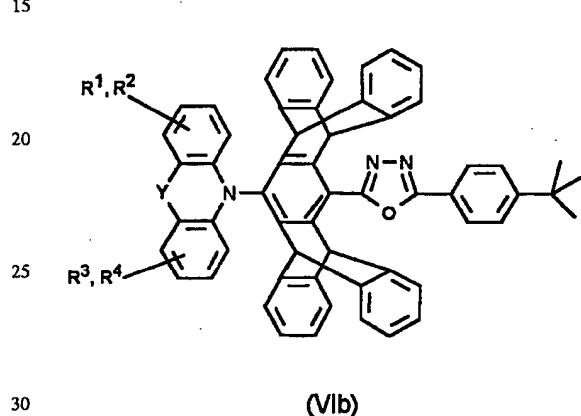
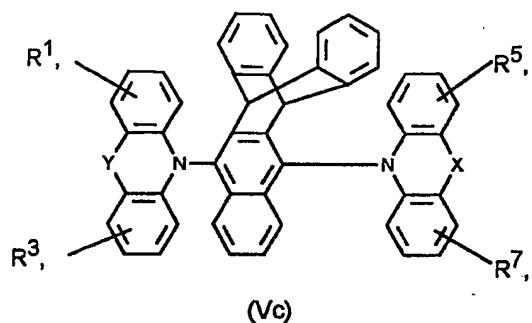
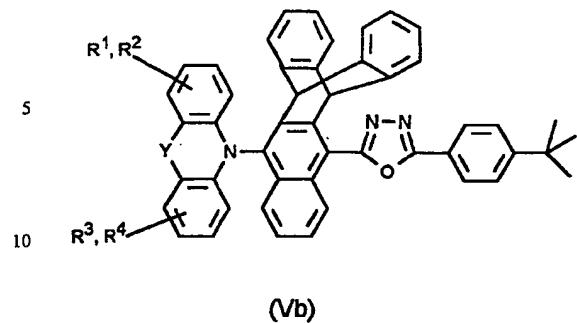
Besonders bevorzugte Verbindungen der Formeln (IV), (V) und (VI) sind solche der Formeln (IV), (V), (VI) a-i

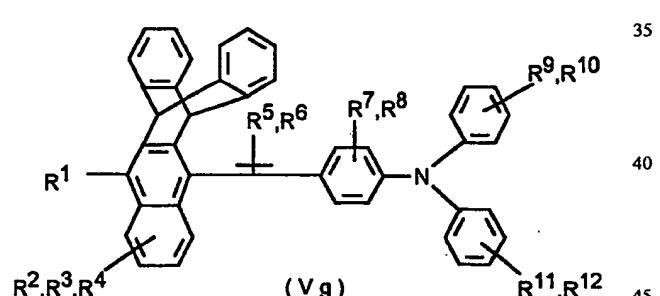
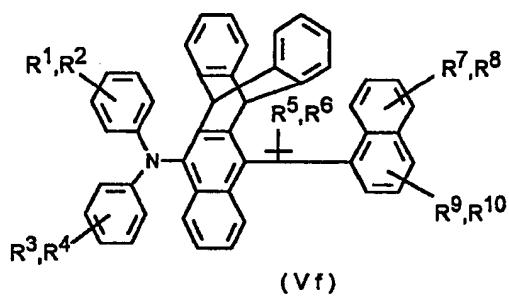
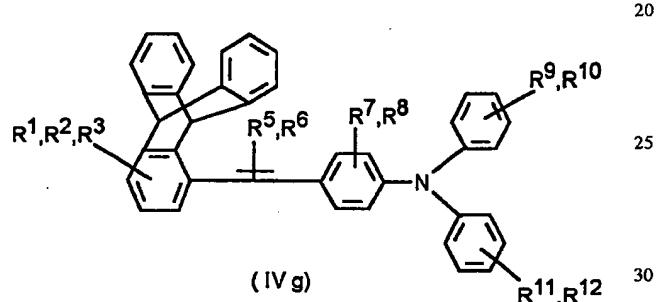
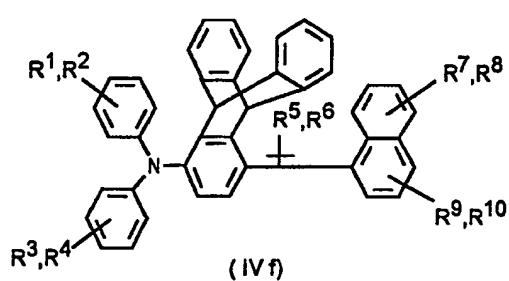
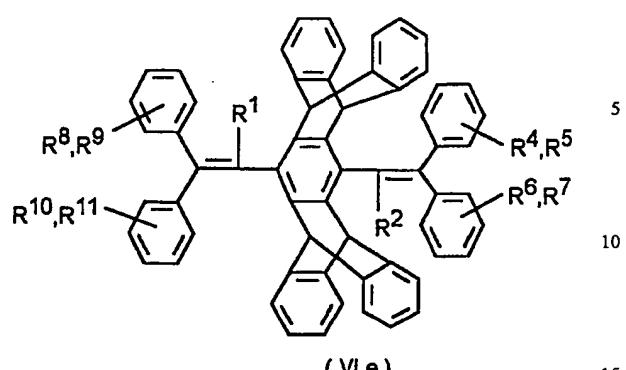
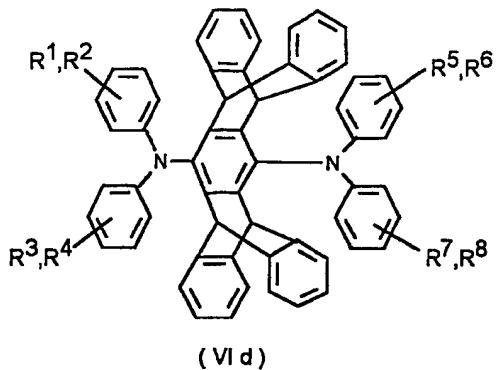
50

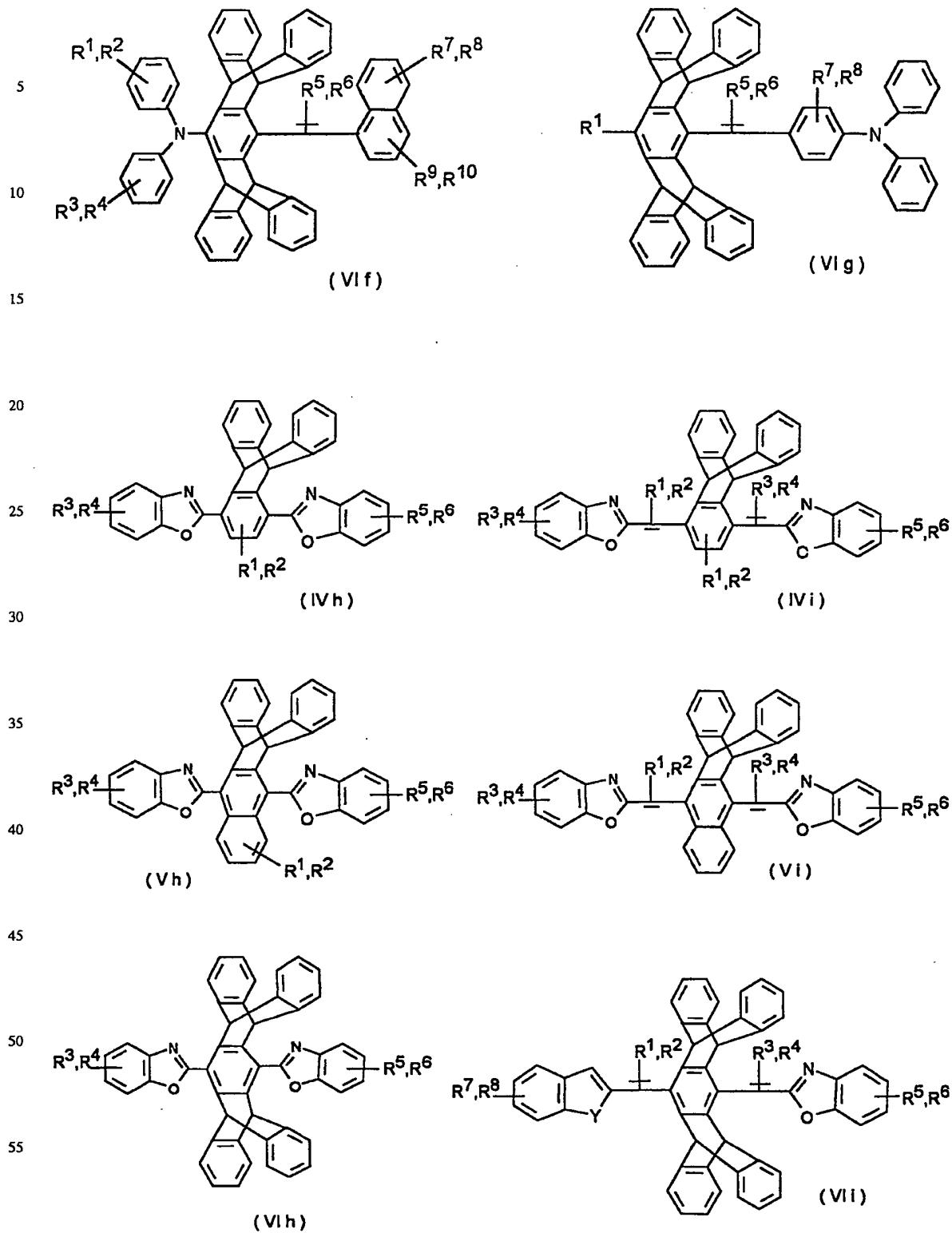
55

60





35  
40  
4550  
5560  
65



wobei die Reste  $R^{1-11}$  die gleichen Bedeutungen wie  $R^3$  in den Formeln (II) und (III) haben und  $Y: O, S, NR^{11}$  oder  $CR^{10}R^{11}$  ist.

Gegenstand der Erfindung sind auch Triptycenderivate, bei denen mindestens eine der Gruppen  $K^{1-3}$  ein Fluorophor ist. Ebenso Gegenstand der Erfindung sind Triptycenderivate der Formel (II) und (III), bei denen die Summe der Indices a-h mindestens 1, vorzugsweise mindestens 2 beträgt.

Die Herstellung der erfundungsgemäßen Triptycenverbindungen erfolgt nach an sich literaturbekannten Methoden, wie sie in Standardwerken zur Organischen Synthese, z. B. Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart und in den entsprechenden Bänden der Serie "The Chemistry of Heterocyclic Compounds" von

A. Weissberger und E.C. Taylor (Herausgeber) beschrieben werden.

Die Herstellung erfolgt dabei unter Reaktionsbedingungen, die für die genannten Umsetzungen bekannt und geeignet sind. Dabei kann auch von an sich bekannten, hier nicht näher erwähnten Varianten Gebrauch gemacht werden.

Verbindungen der Formel (II) können beispielsweise ausgehend vom substituierten Triptycen bzw. Hetero triptycengrundkörper synthetisiert werden, welcher wiederum über verschiedene Synthesewege zugänglich ist. Exemplarisch, aber nicht einschränkend seien an dieser Stelle genannt: 5

1. Synthesen aus substituierten Anthracen (bzw. substituiertem Acridin oder substituiertem Phenazin) und Dehydroaromaten z. B. ausgehend von
  - a) substituierten o-Fluorbrombenzolen mit reaktiven Metallen wie z. B. Magnesium, z. B. analog zu G. Wittig, Org. Synth. IV 1963, 964; 10
  - b) substituierten o-Dihalogenbenzolen und Butyllithium unter Metallhalogenideliminierung, z. B. analog zu H. Hart, S. Shamoulian, Y. Takehira J.Org.Chem. 46 (1981) 4427;
  - c) substituierten Monohalogenbenzolen und starken Basen unter Halogenwasserstoffeliminierung, z. B. analog zu P. G. Sammes, D. J. Dodsworth, J.C.S.Chem. Commun. 1979, 33.
  - d) substituierten Anthranilsäurederivaten und Isoamylnitril, z. B. analog zu C.W. Jefford, R. McCreadie, P. Müller, B. Siegfried, J.Chem.Educ. 48 (1971) 708.
  - e) eine Übersicht zur Herstellung einer Reihe von substituierten Dehydroaromaten findet sich in Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, 4. Auflage 1981, Band V/2b, pp. 615, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart. 15
2. Synthesen durch Desaminierung substituierter Anthracen-9,10-imine z. B. analog zu L. J. Kricka, J. M. Vernon, J.C.S. Perkin I, 1973, 766.
3. Synthese durch Cycloaddition von substituierten 1,4-Chinonen mit substituierten Anthracenenderivaten z. B. analog zu E. Clar, Chem.Ber. 64 (1931) 1676; W. Theilacker, U. Berger-Brose, K.H. Beyer, Chem.Ber. 93 (1960) 1658; P.D. Bartlett, M.J. Ryan, J. Am.Chem. Soc. 64 (1942) 2649; P. Yates, P. Eaton, J. Am.Chem.Soc. 82 (1960) 4436. V.R. Skvarchenko, V.K. Shalaev, E.I. Klabunovskii, Russ.Chem.Rev. 43 (1974) 951; 20 25

Weitere Synthesen substituierter Triptycene finden sich exemplarisch in C.F. Wilcox, F.D. Roberts, J.Org.Chem. 30 (1965) 1959; T.H. Regan, J.B. Miller, J.Org.Chem. 32 (1967) 2798.

Weitere Synthesen für Hetero triptycencn finden sich beispielsweise in D. Hellwinkel, W. Schenk, W. Blaicher, Chem.Ber. 111 (1978) 1798; oder D. Hellwinkel, W. Schenk, Angew.Chem. 24 (1969) 1049; N.P. McCleland, J.B. Withworth, J. Am.Chem.Soc. (1927) 2753; N.A.A. Al-Jabar, A.G. Massey, J. Organomet.Chem. 287 (1985) 57. 30

Verbindungen der Formel (III) können beispielsweise ausgehend vom substituierten Bis-triptycengrundkörper bzw. Hetero-bistriptycengrundkörper synthetisiert werden, welcher wiederum über verschiedene Synthesewege zugänglich ist. Exemplarisch, aber nicht einschränkend seien an dieser Stelle genannt: 35

- 1) Synthesen aus substituierten Anthracen (bzw. substituiertem Acridin oder substituiertem Phenazin) und substituierten Didehydrobenzolen z. B. analog zu H. Hart, S. Shamoulian, Y. Takehira J.Org.Chem. 46 (1981) 4427;
- 2) Synthese durch Cycloaddition von substituierten Anthracenenderivaten mit 1,4-Benzochinon z. B. analog zu E. Clar, Chem.Ber. 64 (1931) 1676; P. Yates, P. Eaton, J. Am. Chem. Soc. 82 (1960) 4436; W. Theilacker, U. Berger-Brose, K.H. Beyer, Chem.Ber. 93 (1960) 1658. 40

Weitere Synthesen finden sich exemplarisch in H. Hart, A. Bashir-Hashemi, J. Luo, M.A. Meador, Tetrahedron 42 (1986) 1641; V.R. Skvarchenko, V.K. Shalev, E.I. Klabunovskii, Russ.Chem.Rev. 43 (1974) 951; V.R. Skvarchenko, A.G. Shil'nikova, N.N. Konrat'eva, R.Ya. Levina, J.Org.Chem. USSR (engl.trans.) 3 (1967) 1477. 45

Die weitere Funktionalisierung der oben beschriebenen Grundkörper kann beispielsweise ausgehend von den entsprechenden 1,4-Dialkyl- bzw. 1,4-Dimethyl-derivaten erfolgen, wobei durch Halogenierung bzw. Oxidation zum Aldehyd bzw. zur Carbonsäure die entsprechenden Gruppierungen für den Aufbau der Gruppen A und B in den Verbindungen der allgemeinen Formeln (II) und (III) entstehen. Als beispielhafte Synthesen seien genannt: Zaug, Rapalla, Org.Synth. 27 (1947) 84; Trahanovsky, Young, J.Org.Chem. 31 (1996) 2033; San Filippo, J.Org.Chem. 42 (1977) 2182; Etard, Ann., Chim.Phys. 22 (1881) 218; Sharpless J. Am. Chem. Soc. 97 (1975) 5927. 50

Ausgehend von den Triptycen- bzw. Bistriptycencninen ist ebenfalls eine Einführung von Gruppierungen für den Aufbau der Gruppen A und B in den Verbindungen der allgemeinen Formeln (II) und (III) zu erreichen. So lassen sich durch Reaktion der Chinone mit metallorganischen Reagenzien mit anschließender zweifacher Dehydroxylierung verschiedene Gruppierungen wie z. B. Alkyl, Aryl, Alkin, einführen, als Beispiele für entsprechend analoge Reaktionen seien angegeben: T. Imamoto, N. Takiyama, K. Nakamura, T. Hatajima, Y. Kamiya, J. Am.Chem.Soc., 111 (1989) 4392; A. Fischer, G.N. Henderson, Tetrahedron Lett. 24 (1983) 131; H.M. Crawford, J. Am.Chem.Soc. 70 (1948) 1081; C.T. Wigal, J.D. McKinley, J. Coyle, D.J. Porter, D.E. Lehman, J.Org.Chem. 60 (1995) 8421; bzw. entsprechende Kapitel in Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart. Für die zweifache Dehydroxylierung die sehr effektiv mit niedervalentem Titan oder Zinn bzw. Phenylhydrazin erfolgen kann, seien beispielhaft genannt; G. Solladie, A. Girardin, J.Org.Chem. 54 (1989) 2620 bzw. M. Iyoda, T. Yamauchi, M. Oda J.C.S. Chem.Commun., 1986, 303; K.J. Clark, J.Chem.Soc. (1956) 1511. 55

Ausgehend von den Triptycen- bzw. Bistriptycencnhydrochinonen ist nach Überführung in die entsprechenden Triflate, Mesylate oder Nonaflate sowohl eine palladiumkatalysierte Kupplung bzw. Polymerisation durchführbar z. B. mit zinnorganischen Verbindungen analog zu Z. Bao, W.K. Chan, L. Yu, J. Am.Chem.Soc. 117 (1995) 12 426; A.M. Echavarren, J.K. Stille, J. Am.Chem.Soc 109 (1987) 5478. K. Ritter, Synthesis (1993) 735. Weiterhin ist die Kupplung der aus den Hydrochinonen leicht zugänglichen Triflate bzw. Mesylate mit Organoboronsäuren möglich, z. B. analog zu T.Oh-e, N.Miyaura, A. Suzuki, Synlett (1990) 221; A.R. Martin, Y. Yang, Acta Chem.Scand. 47 (1993) 221; J.M. Fu, V. Sniekus, Tetra- 60 65

hedron Lett. 29 (1988) 1665; V. Percec, S. Okita, J. Polym. Sci. A 31 (1993) 877. Zusätzlich sind die Triflate bzw. Mesylate Edukte für eine Nickel-katalysierte C-C-Kupplung z. B. analog zu V. Percec, J.Y. Bae, M. Zhao, D.H. Hill, J. Org. Chem. 60 (1995) 176; V. Percec, C. Pugh, E. Cramer, S. Okita, R. Weiss; Macromol. Symp. 54/55 (1992) 113. V. Percec, S. Okita, R. Weiss, Macromolecules 25 (1992) 1816; Y. Yamashita, Y. Inoue, T. Kondo, H. Hashimoto, Chem. Lett. (1986) 407;  
 5 Für die Synthese der Gruppen A und B, sei weiterhin beispielsweise verwiesen auf J.S. Schumm, D.L. Pearson, J.M. Tour, Angew. Chem. 106 (1994) 1445; bzw. auf DE-A 23 44 732, 24 50 088, 24 29 093, 25 02 904, 26 36 684, 27 01 591 und 27 52 975 für Verbindungen mit 1,4-Phenylengruppen, DE-A 26 41 724 für Verbindungen mit Pyrimidin-2,5-diyl-Gruppen; DE-A 40 26 223 und EP-A 03 91 203 für Verbindungen mit Pyridin-2,5-diyl-Gruppen; DE-A 32 31 462 für Verbindungen mit Pyridazin-3,6-diyl-Gruppen; N. Miyaura, T. Yanagi und A. Suzuki in Synthetic Communications 11 (1981) 513 bis 519, DE-C-39 30 663, M.J. Sharp, W. Cheng, V. Snieckus in Tetrahedron Letters 28 (1987), 5093; G.W. Gray in J. Chem. Soc. Perkin Trans II, (1989) 2041 und Mol. Cryst. Liq. Cryst. 172 (1989) 165, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 204 (1991) 43 und 91; EP-A 0 449 015; WO 89/12039; WO 89/03821; EP-A 0 354 434 für die direkte Verknüpfung von Aromaten und Heteroaromataten;  
 10 Die Herstellung disubstituierter Pyridine, disubstituierter Pyrazine, disubstituierter Pyrimidine und disubstituierter Pyridazine findet sich beispielsweise in den entsprechenden Bänden der Serie "The Chemistry of Heterocyclic Compounds" von A. Weissberger und E.C. Taylor (Herausgeber).

Die erfundungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) eignen sich zur Verwendung als Elektrolumineszenzmaterialien.

Als Elektrolumineszenzmaterialien im Sinne der Erfundung gelten Materialien, die als oder in einer aktiven Schicht in einer Elektrolumineszenzvorrichtung Verwendung finden. Aktive Schicht bedeutet, daß die Schicht befähigt ist, bei Anlegen eines elektrischen Feldes Licht abzustrahlen (lichtemittierende Schicht) und/oder daß sie die Injektion und/oder den Transport der positiven und/oder negativen Ladungen verbessert (Ladungsinjektions- oder Ladungstransportschicht). Darüber hinaus ist auch die Verwendung als Elektronenblockierschicht oder Lochblockierschicht erfundungsgemäße Anwendung.

Gegenstand der Erfundung ist daher auch die Verwendung einer Triptycenderivats der Formel (I) als Elektrolumineszenzmaterial.

Um als Elektrolumineszenzmaterialien Verwendung zu finden, werden die Triptycenderivate der Formel (I) im allgemeinen nach bekannten, dem Fachmann geläufigen Methoden, wie Eintauchen (Dipping), Lackschleudern (Spincoating), Aufdampfen oder Auspuffern im Vakuum, in Form eines Films auf ein Substrat aufgebracht.

Gegenstand der Erfundung ist somit ebenfalls eine Elektrolumineszenzvorrichtung mit einer oder mehreren aktiven Schichten, wobei mindestens eine dieser aktiven Schichten ein oder mehrere Triptycenderivate der Formel (I) enthält. Die aktive Schicht kann beispielsweise eine lichtemittierende Schicht und/oder eine Ladungstransportschicht und/oder eine Ladungsinjektionsschicht sein.

Der allgemeine Aufbau solcher Elektrolumineszenzvorrichtungen ist beispielsweise in US 4,539,507 und US 5,151,629 beschrieben.

35 Sie enthalten üblicherweise eine elektrolumineszierende Schicht zwischen einer Kathode und einer Anode, wobei mindestens eine der Elektroden zumindest für einen Teil des sichtbaren Spektrums transparent ist. Zusätzlich können zwischen der elektrolumineszierenden Schicht und der Kathode eine oder mehrere Elektroneninjektions- und/oder Elektronentransportschichten eingebracht sein und/oder zwischen der elektrolumineszierenden Schicht und der Anode eine oder mehrere Lochinjektions- und/oder Lochtransportschichten eingebracht sein. Als Kathode können vorzugsweise Metalle oder metallische Legierungen, z. B. Ca, Mg, Al, In, Mg/Ag dienen. Als Anode können Metalle, z. B. Au, oder andere metallisch leitende Stoffe, wie Oxide, z. B. ITO (Indiumoxid/Zinnoxid) auf einem transparentem Substrat, z. B. aus Glas oder einem transparenten Polymer, dienen.

40 Im Betrieb wird die Kathode auf negatives Potential gegenüber der Anode gesetzt. Dabei werden Elektronen von der Kathode in die Elektroneninjektionsschicht-/Elektronentransportschicht bzw. direkt in die lichtemittierende Schicht injiziert. Gleichzeitig werden Löcher von der Anode in die Lochinjektionsschicht/Lochtransportschicht bzw. direkt in die lichtemittierende Schicht injiziert.

45 Die injizierten Ladungsträger bewegen sich unter dem Einfluß der angelegten Spannung durch die aktiven Schichten aufeinander zu. Dies führt an der Grenzfläche zwischen Ladungstransportschicht und lichtemittierender Schicht bzw. innerhalb der lichtemittierenden Schicht zu Elektronen/Loch-Paaren, die unter Aussendung von Licht rekombinieren.

50 Die Farbe des emittierten Lichtes kann durch die als lichtemittierende Schicht verwendeten Materialien variiert werden.

Die Elektrolumineszenzvorrichtungen finden Anwendung z. B. als selbstleuchtende Anzeigeelemente, wie Kontrollampen, alphanumerische Displays, Hinweisschilder, und in optoelektronischen Kopplern.

55 Verbindungen der Formel (I) eignen sich weiterhin beispielsweise zur Verwendung in optischen Speichern, als photorefraktive Materialien, für nichtlinear-optische (NLO) Anwendungen, als optische Aufheller und Strahlungskonverter und, bevorzugt, als Lochtransportmaterialien in photovoltaischen Zellen, wie sie z. B. in WO-A 97/10 617 und DE-A 197 11 713 beschrieben, auf die hier ausdrücklich Bezug genommen wird.

Die Erfundung wird durch die Beispiele näher erläutert, ohne sie dadurch beschränken zu wollen.

### Synthese von Dihydrotrypten-1,4-chinon

65 17.8 g (100 mmol) Anthracen und 10.8 g (100 mmol) p-Benzochinon (frisch sublimiert) wurden unter Stickstoffüberlagerung bei 135°C in 200 ml p-Xylol gelöst. Nach einigen Minuten begann sich aus der nun rot gefärbten Lösung ein gelber, kristalliner Niederschlag abzuscheiden. Nach 4 Stunden ließ man auf Raumtemperatur abkühlen und saugte den Niederschlag ab. Der gelbe Feststoff wurde mit p-Xylol nachgewaschen und im Vakuum getrocknet. Die erhaltenen 26.0 g (91 mmol, 91%) wurden in 100 ml p-Xylol unter N<sub>2</sub> 0.5 Stunden lang auf 130°C erhitzt gehalten, auf Raumtemperatur

# DE 197 44 792 A 1

abgekühlt, abgesaugt, mit Methanol nachgewaschen und getrocknet. Man erhielt 23.5 g (82 mmol, 82%) Dihydrotripten-1,4-chinon als fahl-gelbe Kristalle.

Schmelzpunkt: 232°C

<sup>1</sup>H NMR: (400 MHz; CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 3.15 (t, 2H, tert. H), 4.86 (s, 2H, Enyl-H), 6.30 (s, 2H, Brückenkopf-H) 7.07 und 7.39(4H, m, J = 5.3 Hz, 2.3 Hz-Phenyl-H), 7.17–7.20 ppm, m, 4H, Phenyl-H).

5

## Beispiel 2

### Synthese von 1,4-Triptycen-1,4-chinon

37.0 g (129 mmol) Dihydrotripten-1,4-chinon wurden in 350 ml Eisessig suspendiert und in der Siedehitze mit 1.5 ml HBr (48%ig in Wasser) versetzt. Es wurde zwei Stunden zum Rückfluß erhitzt. In der Siedehitze wurde dann eine Lösung von 13.0 g KIO<sub>3</sub> (60 mmol) innerhalb von 5 Minuten zugetropft. Sofort zeigt sich eine Gelbfärbung der Suspension. Man ließ erkalten, setzte bei 50°C noch 200 ml Wasser zu und saugte ab. Dann wurde mehrmals mit Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>-Lösung, anschließend mehrmals mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das Rohprodukt (35.2 g, 96%) wurde 2 × je eine Stunde in 150 ml Isopropanol trituriert. Man erhielt 30.9 g (108.7 mmol, 84%) 1,4-Triptycen-1,4-chinon als leuchtend gelbe pulvige Substanz.

Schmelzpunkt: 273–275°C

<sup>1</sup>H NMR: (400 MHz; CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 5.79 (s, 2H, Brückenkopf-H), 6.59 (s, 2H, Enyl-H), 7.03 und 7.42 (m, 8H, J = 2.3 Hz, 5.3 Hz, AB-System Phenyl-H)

10

15

20

## Beispiel 3

### Synthese von 1,4-Dihydroxy-1,4-dimethyltripten

In einem 1 l Vierhalskolben wurden 148 ml (237 mmol, 2.7 eq) einer 1.6M Lösung von Methylolithium in Diethylether mit 300 ml THF (destilliert von Na/Benzophenon) vorgelegt und auf -78°C gekühlt (Aceton/Trockeneis). Gleichzeitig wurde eine Lösung von 25.0 g (87.9 mmol) 1,4-Triptycen-1,4-chinon in 600 ml THF auf dieselbe Temperatur abgekühlt. Die Lösung des 1,4-Triptycen-1,4-chinons wurde in einen Tropftrichter überführt, der mittels Trockeneis zusätzlich gekühlt wurde. Unter kräftigem Rühren wurde die Eduktlösung langsam zugetropft (1 Stunde), wobei sich die Lösung sofort blau bis blaugrün färbte. Nach beendeter Zugabe wurde die Temperatur noch eine weitere Stunde gehalten und anschließend die Kühlung entfernt. Man ließ auf Raumtemperatur erwärmen und rührte über Nacht.

Die Suspension wurde im Vakuum auf etwa 200 ml eingeengt und anschließend auf eine Mischung aus 1.4 L Eiswasser und 10 g NH<sub>4</sub>Cl gegossen. Beim Eingießen trat Wärmeentwicklung auf und es fiel ein hellbeiger Niederschlag aus, der sich beim Erwärmen auf Raumtemperatur verflüssigte. Das resultierende Öl wurde abgetrennt und die Wasserphase wurde 3 × mit 500 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden zweimal mit je 200 ml Wasser gewaschen, mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und so weit wie möglich einrotiert.

25

30

35

Es verblieb eine braune, zähe Masse, die mit 30 ml Diethylether/Hexan 2 : 1 solange im Ultraschallbad behandelt wurde, bis alles Öl in Lösung gegangen war und sich ein weißer Niederschlag gebildet hatte. Der Niederschlag wurde abgesaugt und die Mutterlauge wurde erneut einrotiert und auf die gleiche Art und Weise behandelt, wobei die Volumina der Et<sub>2</sub>O/Hexan- Mischung immer etwas kleiner gewählt wurden. Es wurde analog verfahren, bis kein Niederschlag mehr ausfiel. Zur weiteren Reinigung wurde das Reaktionsgemisch in Diethylether refluxiert, auf 20°C gekühlt und abgesaugt. Man erhielt 14.9 g (47.1 mmol, 54%) 1,4-Dihydroxy-1,4-dimethyltripten als weißes Pulver.

<sup>1</sup>H NMR: (400 MHz; DMSO-d<sub>6</sub>): δ = 1.09 (s, 6H, Methyl-H); 4.84 (s, 2H, Hydroxy-H); 5.34 (s, 2H, Chinon-H); 5.63 (s, 2H, Brückenkopf-H); 6.90, 6.92, 7.28, 7.33 (m, je 2H, J = 5.3 Hz und 2.3 Hz, Phenyl-H).

40

45

<sup>1</sup>H NMR: (400 MHz; CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.27 (s, 6H, Methyl-H); 1.63 (s, 2H, Hydroxy-H); 5.39 (s, 2H, Chinon-H); 5.54 (s, 2H, Brückenkopf-H); 6.91 (m, 2H, J = 5.5 Hz und 2.3 Hz, Phenyl-H); 6.95 m, 2H, J = 5.3 Hz und 2.0 Hz, Phenyl-H); 7.32 (m, 4H, J = 5.3 Hz, 2.3 Hz und 2.0 Hz, Phenyl-H).

50

## Beispiel 4

### Synthese von 1,4-Dimethyltripten

6.70 g (53.3 mmol, 2.1 eq) SnCl<sub>2</sub> · 2 H<sub>2</sub>O wurden in 200 ml 50%iger Essigsäure gelöst. Dazu wurde eine methanolische Lösung von 8.44 g (25.7 mmol) 1,4-Dihydroxy-1,4-dimethyltripten so langsam zugetropft, daß die Temperatur nicht höher als max. 45°C anstieg. Die Reaktionslösung wurde gelblich und ein weißer Niederschlag schied sich ab. Nach erfolgter Zugabe wurde weitere 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Danach kühlte man auf -18°C und saugte den erhaltenen Niederschlag ab, wusch ihn mit ca. 1 L Wasser säurefrei und trocknete im Vakuum.

55

Die erhaltene Mutterlauge wurde danach etwas einrotiert und der nach erneutem Abkühlen ausgefallenen Niederschlag wiederum abgesaugt. Es wurde 7.0 g Rohprodukt erhalten. Die Verbindung wurde in etwa 300 ml Aceton in der Siedehitze gelöst und anschließend mit 50 ml Wasser gefällt. Die Lösung wurde im Eisfach gekühlt und der Niederschlag wurde abgesaugt. Nach erneuter Durchführung der Prozedur erhielt man 5.20 g (18.4 mmol, 72%) 1,4-Dimethyltripten als weiße Kristallfilter.

60

Schmelzpunkt: 246–249°C

<sup>1</sup>H NMR: (400 MHz; DMSO-d<sub>6</sub>): δ = 2.43 (s, 6H, Methyl-H); 5.80 (s, 2H, Brückenkopf-H); 6.71 (s, 2H, Phenyl-H); 6.98 und 7.45 (m, 8H, J = 2.3 Hz, 5.3 Hz, AB System, Phenyl-H).

65

<sup>1</sup>H NMR: (400 MHz; CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.46 (s, 6H, Methyl-H); 5.64 (s, 2H, Brückenkopf-H); 6.70 (s, 2H, Phenyl-H); 6.97 und 7.36 (m, 8H, J = 2.3 Hz, 5.3 Hz, AB-System, Phenyl-H).

# DE 197 44 792 A 1

## Beispiel 5

### Synthese von 1,4-Bis(brommethyl)tryptycen

5 5.20 g (18.4 mmol) 1,4-Dimethyltryptycen wurden in 150 ml trockenem Tetrachlorkohlenstoff gelöst, mit 3.45 g (19.3 mmol) N-Bromsuccinimid, sowie 0.20 g (1.22 mmol) Diazoisobutyronitril versetzt. Die Suspension wurde unter Bestrahlung mit Licht zum gelinden Rückfluß erhitzt. Man ließ eine Stunde reagieren. Nach Kontrolle im DC (Hexan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 1 : 1) wurde solange N-Bromsuccinimid zugegeben, bis der Spot zwischen Edukt und Produkt verschwunden war. Danach ließ man erkalten und trennte durch Filtration vom Succinimid ab. Die Reaktionslösung wurde weitestgehend (30 ml) einrotiert, mit wenig Hexan versetzt und gekühlt. Der Niederschlag wurde abgesaugt und getrocknet. Es wurden 7.70 g (17.5 mmol, 95%) fahlgelbes Rohprodukt erhalten. Zur Reinigung kristallisierte man aus Eisessig um. Es wurden 5.6 g (12.7 mmol, 70%) 1,4-Bis(brommethyl)tryptycen als farblose Kristalle erhalten.  
Schmelzpunkt: 198–208°C  
<sup>1</sup>H NMR: (400 MHz; CDCl<sub>3</sub>): δ = 4.67 (s, 4H, Brommethyl-H); 5.40 (s, 2H, Brückenkopf-H), 6.90 (s, 2H, Phenyl-H); 7.02 und 7.47 (m, J = 5.3 Hz, 3.3 Hz, 8H, AB-System, Phenyl-H).

## Beispiel 6

### Synthese von Dihydronaphthotryptycen-6,11-chinon

20 In einem 500 ml Zweihalskolben wurden unter Eiskühlung 10.50 g (59 mmol) Anthracen und 8.50 g (59 mmol) 1,4-Naphtochinon (gereinigt durch Aktivkohle/Ether) in 400 ml vorgetrocknetem Methylenchlorid suspendiert. 7.78 g (28 mmol) wasserfreies AlCl<sub>3</sub> wurden zur Suspension zugefügt. Dabei verfärbte sich die Reaktionslösung von anfänglich rötlich nach tiefblau. Nach erfolgter Zugabe wurde das Eisbad entfernt und bei Raumtemperatur wurde noch etwa 25 2.5 Stunden weiter gerührt.  
Nach dieser Zeit wurden weitere 100 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> hinzugefügt und die Reaktionslösung wurde auf Eis gegossen. Dabei fiel ein ockerfarbener Niederschlag aus. Die Phasen getrennt, die Wasserphase viermal mit je 100 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> extrahiert, mit Wasser mehrmals gewaschen und die vereinigten Methylenchloridextrakte über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Nach Abziehen des Lösemittels verblieb ein bräunlicher Rückstand, der mit Chloroform aufgenommen wurde und in der Hitze mit Methanol gefällt wurde. Dabei wurde 18.6 g (93%) Rohprodukt als beige Kristalle erhalten. Das Rohprodukt wurde in der Siedehitze in CHCl<sub>3</sub> gelöst und mit Methanol zum kristallisieren gebracht. Die Kristallisation wurde durch Erkalten und anschließendes Kühlen im Eisfach vervollständigt.

Es wurden 16.3 g (88%) Dihydronaphthotryptycen-6,11-chinon als weiße Kristalle erhalten.  
Schmelzpunkt: 207–208°C

35 <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ = 3.37 (t, 2 H, tert. H); 5.00 (s, 2 H, Brückenköpfe); 7.10–7.12, 7.18–7.20, 7.42–7.45, 7.54–7.56, 7.83–7.86 je (m, 2H, Phenyl-H).

## Beispiel 7

### Synthese von Naphthotryptycen-6,11-chinon

40 16.0 g (47.5 mmol) Dihydronaphthotryptycen-6,11-chinon wurden in einem 1 L Kolben in 500 ml Eisessig in der Siedehitze gelöst und mit 1.5 ml 48% HBr in Wasser versetzt. Nach etwa 25 Minuten bei 100°C wurde eine Lösung von 2.65 g (15.8 mmol) Kaliumbromat in 120 ml Wasser langsam zugetropft. Beim Zutropfen setzte zuerst ein Farbumschlag nach gelb ein, der aber sofort mit einer Schwärzung der entstehenden Suspension in Verbindung mit einer Eindickung des Reaktionsgemisches einherging. Nachdem alles KBrO<sub>3</sub> zugegeben war, wurde weitere 5 Stunden bei 100°C gehalten. Die Farbe veränderte sich nach gelb. Es wurde dann in der Hitze mit Wasser auf 1000 ml Volumen aufgefüllt und das Heizbad entfernt. Nach Erkalten auf Raumtemperatur wurde abgesaugt, mit Wasser neutral gewaschen und getrocknet. Es wurden 15.0 g (94%) Naphthotryptycen-6,11-chinon als leuchtend gelbe kleine Kristalle erhalten.  
Schmelzpunkt: 295–300°C  
<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ = 6.00 (s, 2H, Brückenköpfe); 7.03–7.05 (m, 4H, Phenyl-H); 7.45–7.47 (m, 4H, Phenyl-H); 7.64–7.67 (m, 2H, Phenyl-H); 8.03–8.06 (m, 2H, Phenyl-H).

## Beispiel 8

### Synthese von 6,11-Dimethylnaphthotryptycen-6,11-diol

45 60 ml einer 1.6 M Lösung von Methylolithium in Ether wurde mit 100 ml trockenem THF vorgelegt und auf -78°C gekühlt. Zu diesem Gemisch wurde eine auf -78°C gekühlte Lösung von 12.2 g (36.5 mmol) Naphthotryptycen-6,11-chinon in 400 ml trockenem THF getropft. Nachdem zwei Stunden auf -78°C gehalten wurde, ließ man langsam auf Raumtemperatur erwärmen (über Nacht). Es wurde dann auf 1.5 l Wasser gegossen in dem 15 g NH<sub>4</sub>Cl gelöst sind. Das dabei als Öl anfallende Produkt wurde 5 x mit 150 ml Ether extrahiert, 2 x mit 100 ml Kochsalzlösung und einmal mit reinem Wasser gewaschen, mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und zur vollkommenen Trockne einrotiert. Anschließend wurde in 80 ml Methanol aufgenommen und solange mit Aceton versetzt, bis eine klare Lösung entstand. Die Lösung wurde zum Rückfluß erhitzt und in der Siedehitze solange mit Wasser versetzt, bis sich bei Rückflußtemperatur der Niederschlag nicht mehr auflöste. Man ließ erkalten und saugte das kristallin anfallende 6,11-Dimethylnaphthotryptycen-6,11-diol ab (7.45 g, 57%).

Die Mutterlauge wurde weiter eingeengt und erneut gekühlt. So konnten weitere zwei Fraktionen mit 0.7 g und 0.9 g

isoliert werden, die mit Naphthotriptycenhydrochinon verunreinigt waren. Die erste Fraktion fiel kristallin an und bedurfte keiner weiteren Reinigung. Die Nachfraktionen können innerhalb des synthetischen Procedere direkt in die nachfolgende Reduktion eingesetzt werden.

Schmelzpunkt: 255–260°C

$^1\text{H}$  NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz):  $\delta$  = 1.40 (s, 6H, Methyl-H); 1.82 (s, 2H, Hydroxyl-H); 5.55 (s, 2H, Brückenköpfe); 6.92–6.94 (m, 2H, Phenyl-H), 6.97–6.99 (m, 2H, Phenyl-H); 7.25–7.28 (m, 2H, Phenyl-H); 7.34–7.38 (m, 4H, Phenyl-H); 7.58–7.60 (m, 2H, Phenyl-H).

IR-Spektrum:  $\nu$  = 3680 cm<sup>-1</sup>, (OH-Valenz, n. assoz.), 3600–3100 cm<sup>-1</sup> (OH-Valenz, assoz.) 3000–3100 cm<sup>-1</sup> (aromat. C-H-Val.), 2800–3000 cm<sup>-1</sup> (aliphat. C-H-Val.), 1460 cm<sup>-1</sup> (C=C-Valenz), 750 cm<sup>-1</sup>, 650 cm<sup>-1</sup>.

5

10

### Beispiel 9

#### Synthese von 6-Methyl-11-hydroxymethylnaphtotriptycen und 6-Methyl-11-chlormethyl-naphtotriptycen

In einem 500 ml Dreihalskolben wurden unter N<sub>2</sub> 76 ml (145 mmol) TiCl<sub>3</sub> Lösung (1.9 M in 2N HCl) vorgelegt und in einer Aceton/Eis Mischung (–10°C) gerührt. Über einen Tropftrichter wurde eine Lösung von 13.3 g (36.3 mmol) Naphtotriptycen-6,11-dimethyl-6,11-diol in 200 ml DME getropft. Nach etwa 5 Minuten begann aus der Lösung ein weißer Niederschlag auszufallen, der auf der Reaktionsmischung schwamm. Nach fünf Stunden bei Raumtemperatur zeigt ein DC zwei Spots, die der Hydroxymethyl- und Chlormethylverbindung entspricht. Das ausgefallene 6-Methyl-11-chlormethylnaphtotriptycen wurde abgesaugt. Man erhielt 9.3 g (70%) Rohprodukt.

15

Die Phasen des Filtrats wurden getrennt und die organische Phase nach Waschen mit 2 N HCl getrocknet (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) und einrotiert. Der verbleibende Rückstand wurde in Methylenchlorid gelöst und nochmals mit 2 N HCl ausgeschüttelt. Diese Prozedur wurde sooft durchgeführt bis evtl. vorhandene Trübungen verschwunden sind (6 mal). Nach Trocknen wurde (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) soviel Methylenchlorid abgezogen, bis in der Siedehitze gerade noch alles in Lösung blieb. Es wurden weitere 1.7 g (13%) eines Gemisches aus 6-Methyl-11-hydroxymethylnaphtotriptycen und 6-Methyl-11-chlormethyl-naphtotriptycen erhalten.

20

Dieses Gemisch wurde durch vierstündiges Refluxieren in einer Lösung von 4N HCl in Dioxan und anschließender Fällung der erkalteten Suspension mit kalter 2 N HCl in 6-Methyl-11-chlormethylnaphtotriptycen umgewandelt werden. Die Verbindung wurde aus Methylenchlorid/Hexan umkristallisiert.

25

Reines 6-Methyl-11-hydroxymethylnaphtotriptycen wurde durch mehrstündiges Rühren in N-Methylpyrrolidon/Wasser (2 : 1) bei 90°C erhalten.

30

#### 6-Methyl-11-chlormethylnaphtotriptycen:

Schmelzpunkt: 308–31 2°C

35

$^1\text{H}$  NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, 400 MHz):  $\delta$  = 2.83 (s, 3H, Methyl-H), 5.60 (s, 2H, Methylen-H), 6.18, 6.26 (s, je 1H, Brückenköpfe), 7.03–7.07 (m, 4H, Phenyl-H), 7.50–7.58 (m, 6H, Phenyl-H), 8.00–8.03 (m, 1H, Naphtyl-H), 8.08–8.11 (m, 1H, Naphtyl-H)

35

$^1\text{H}$  NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz):  $\delta$  = 2.83 (s, 3H, Methyl-H), 5.31 (s, 2H, Methylen-H), 5.91, 5.93 (s, je 1H, Brückenköpfe), 7.03–7.06 (m, 4H, Phenyl-H), 7.41–7.48 (m, 6H, Phenyl-H), 7.94–7.96 (m, 1H, Naphtyl-H), 7.99–8.01 (m, 1H, Naphtyl-H)

40

Masse: m/z : 365.9 (M<sup>+</sup>)

#### 6-Methyl-11-hydroxymethylnaphtotriptycen:

Schmelzpunkt: 316°C

45

$^1\text{H}$  NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz):  $\delta$  = 2.80 (s, 3H, Methyl-H), 5.17 (s, 2H, Methylen-H), 5.18 (s, 1H, Hydroxy-H), 6.14, 6.17 (s, je 1H, Brückenköpfe), 7.02–7.04 (m, 4H, Phenyl-H), 7.45–7.47 (m, 2H, Phenyl-H), 7.51–7.53 (m, 4H, Phenyl-H), 7.95–7.98 (m, 1H, Naphtyl-H), 8.15–8.17 (m, 1H, Naphtyl-H)

45

IR:  $\nu/\text{cm}^{-1}$  = 3700–3300, 3000–3100, 2980, 1450, 760.

### Beispiel 10

#### Synthese von 6-Carboxy-11-methylnaphtotriptycen

50

2.0 g (5.7 mmol) 6-Hydroxymethyl-11-methylnaphthotriptycen wurden in 130 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst. 0.5 g (12.5 mmol) NaOH und 0.1 g (0.25 mmol) Tetrabutylammonium-hydrogensulfat, in 20 ml Wasser gelöst, wurden hinzugefügt. Dann wurde unter starkem Rühren bei 0°C eine Lösung von 2.37 g (15 mmol) Kaliumpermanganat in 50 ml Wasser zugetropft. Die Lösung färbte sich blau, wenig später fiel ein brauner Niederschlag aus. Die Zugabe erfolgte so, die Temperatur des Gemisches nicht über 5°C anstieg (3 Stunden). Danach wurde weitere 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt.

55

Danach filtrierte man vom entstandenen Braunstein ab, wusch mit 5 ml 2N NaOH und 2 × 10 ml Methylenchlorid nach. Man trennte die Phasen und extrahiert die organische Phase 3 × mit 20 ml 2N währ. NaOH Lösung. Die basische Wasserphase wurde 2 × mit 20 ml Diethylether extrahiert. Danach wurde solange halbkonzentrierte HCl zugetropft, bis ein pH-Wert von etwa 2–3 erreicht wurde. Die saure Wasserphase wurde dann 3 × mit 30 ml Essigester extrahiert, die organische Phase wurde getrocknet und auf etwa 30 ml eingeengt. Nach Erwärmen auf etwa 60°C wurde dann Hexan zugesetzt, bis ein sich bildender weißer Niederschlag sich nur noch langsam auflöste. Man kühlte im Kühlschrank (+7°C) und saugte den ausgefallenen Niederschlag, der ein Gemisch aus Mono- und Disäure darstellt, ab. In der Mutterlauge befand sich nur noch reine Monosäure. Das isolierte Gemisch der beiden Säuren wurde nochmals aus EE/Hexan umkristallisiert. Es ergeben sich nach Einrotieren der vereinigten Mutterlauge 350 mg (0.83 mmol, 17%) reines 6-Carboxy-11-methylnaphtotriptycen.

60

$^1\text{H}$  NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, 400 MHz):  $\delta$  = 2.84 (s, 3H, Methyl-H), 5.83, 6.21 (2s, je 1H, Brückenkopf-H), 7.04–7.08 (m, 4H, Phenyl-H), 7.44–7.46 (m, 2H, Phenyl-H), 7.50–7.53 (m, 2H, Phenyl-H), 7.55–7.57 (m, 2H, Phenyl-H), 7.85–7.87 (m,

65

# DE 197 44 792 A 1

1H, Naphthyl-H), 8.01–8.04 (m, 1H, Naphthyl-H), 13.64 (s, 1H, Carboxyl-H).

## Beispiel 11

### 5 Synthese von mg 2,5-Bis-((6,11-dihydro-6,11-o-benzeno-12-methylnaphtacen)-5-yl)-1,3,4-oxadiazol (Triptycen-BNP)

0.70 g (2.55 mmol) 6-Carboxy-11-methylnaphtotriptycen wurden in einem 100 ml Zweihalskolben unter Feuchtigkeitsausschluß mit 0.5 ml trockenem N,N-Dimethylformamid suspendiert und mit 10 ml frisch dest. Thionylchlorid versetzt. Die sofort einsetzende Gasentwicklung war nach 15 min abgeklungen; anschließend wurde die Lösung wurde für 7 h am Rückfluß gekocht. Das N,N-Dimethylformamid und das überschüssige Thionylchlorid wurde im Vakuum abdestilliert und der Rückstand wurde noch dreimal mit jeweils 30 ml Petrolether (90°C) aufgerührt und erneut abdestilliert. Das erhaltene gelblich gefärbte Säurechlorid wurde dann in 20 ml trockenem 1,4-Dioxan gelöst und die Lösung wurde aufgeteilt. 10 ml dieser Lösung werden bei Raumtemperatur zu einer Lösung von 1.5 ml Hydrazinhydrat (80%) in 25 ml Dioxan langsam zugetropft und noch 1 h weitergerührt. Die Reaktionsmischung wurde anschließend in 100 ml Wasser eingegossen und das ausgefallene Carbonsäurehydrazid wurde abgesaugt und getrocknet. Ausbeute: 304 mg (64%)  
<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): d = 2.83 (s, 3H, Methyl-H), 4.77 (s, 2H, terminales Amin-H), 5.64 u. 6.18 (2 × s, je 1H, Brückenkopf-H), 6.98–7.10 (m, 4H, Phenyl-H), 7.40–7.60 (m, 6H, Phenyl-H), 7.66–7.68 (m, 1H, Naphthyl-H), 7.98–8.00 (m, 1H, Naphthyl-H), 9.58 (s, 1H, Amin-H).

Das so erhaltene Carbonsäurehydrozid wurde in 25 ml trockenem Pyridin gelöst und unter kräftigem Rühren bei Raumtemperatur zu den 10 ml der verbliebenen Lösung des Säurechlorides in Dioxan gegeben und 2 h refluxiert. Die noch warme Lösung wurde in 200 ml Wasser eingegossen und kurz gerührt. Anschließend wurden 200 ml Methylenchlorid zugefügt und die Wasserphase mit 18%iger HCl angesäuert. Die Phasen wurden getrennt und die Wasserphase wurde noch dreimal mit 30 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit 2N HCl und Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und einrotiert. Das so erhaltene rohe Ditriptycennaphtoylhydrazin wurde dann in 30 ml frisch destilliertem Thionylchlorid vier Stunden refluxiert. Die Reaktionslösung wurde anschließend langsam in eine Mischung aus 200 ml Eis/50 ml Wasser eingetropft. Der erhaltene Niederschlag wurde abgesaugt und nach dem Trocknen aus DME umkristallisiert. Man erhielt 255 mg 2,5-Bis-((6,11-dihydro-6,11-o-benzeno-12-methylnaphtacen)-5-yl)-1,3,4-oxadiazol als blau fluoreszierende Substanz.

Schmelzpunkt 366°C; Beim Abkühlen erstarrt die Schmelze glasartig.

<sup>1</sup>H NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, 400 MHz): d = 2.98 (s, 6H, Methyl-H), 6.06 u. 6.36 (2 × s, je 2H, Brückenkopf-H), 7.02–7.12 (m, 8H, Phenyl-H), 7.40–7.60 (m, 6H, Phenyl-H), 7.48–7.50 (d, 4H, Naphthyl-H), 7.63–7.65 (m, 6H, Phenyl-H), 7.93–7.95 (m, 2H, Naphthyl-H), 8.16–8.17 (m, 2H, Naphthyl-H).

Masse: FD, M/Z = 701.9 (M<sup>+</sup>), 350.8(M<sup>++</sup>)

UV-VIS: Absorption:  $\lambda_{\text{max}} = 274 \text{ nm}$

35 Emission: 408 nm (Lösung 10<sup>5</sup>mol/l), 410 nm (Film)

## Beispiel 12

### Synthese von Naphtotriptycen-6,11-dicarbonsäure

40 2.0 g 6-Hydroxymethyl-11-methylnaphtotriptycen (5.7 mmol), eine Lösung von 0.5 g (12.5 mmol) NaOH in 20 ml Wasser und 0.1 g (0.25 mmol) Tetrabutylammoniumhydrogensulfat wurden in 130 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst und unter Rühren bei Raumtemperatur wurde eine Lösung von 3.0 g (19 mmol) Kaliumpermanganat in 50 ml Wasser zugetropft. Die Lösung färbt sich blau und ein brauner Niederschlag fällt aus. Die Zugabe erfolgte während 1.5 Stunden, so daß die Temperatur des Gemisches 40°C nicht überstieg. Danach wurde weitere 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt.

Danach filtrierte man vom entstandenen Braunstein ab, wusch mit wenig 2N NaOH und 2 × mit 10 ml Methylenchlorid nach. Man trennte die Phasen und extrahiert die organische Phase 3 × mit 20 ml 2N NaOH. Die basische Wasserphase wurde 2 × mit 20 ml Diethylether gewaschen. Danach wurde solange halbkonzentrierte HCl zugetropft, bis ein pH-Wert von etwa 2–3 erreicht wurde. Bei pH 6 begann die Säure aus der Lösung auszufallen. Die Wasserphase wurde dann 3 × mit 30 ml Essigester extrahiert, die organische Phase wurde getrocknet und auf etwa 30 ml eingeengt. Nach Erwärmen auf etwa 60°C wurde dann Hexan zugesetzt, bis ein weißer Niederschlag nur sich noch langsam auflöste. Man kühlte im Kühlschrank und saugte den ausgefallenen kristallinen Niederschlag ab. Man erhielt 300 mg (14%) Naphtotriptycen-6,11-dicarbonsäure.

Schmelzpunkt: 310–316°C

55 <sup>1</sup>H NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, 400 MHz): d = 5.88 (s, 2H, Brückenkopf-H), 7.08–7.11 (m, 4H, Phenyl-H), 7.48–7.50 (m, 4H, 4 Phenyl-H), 7.57–7.60 (m, 2H, Naphthyl-H), 7.88–7.91 (m, 2H, Naphthyl-H), 13.96 (s, 2H, Carboxyl-H)

## Beispiel B8

### 60 Synthese von 5,12-Bis-(5-p-tert-butylphenyl-1,3,4-oxadiazol-2-yl)-6,11-dihydro-6,11-o-benzeno-naphtacen

1.0 g (2.55 mmol) Naphtotriptycen-6,11-dicarbonsäure wurde bei Raumtemperatur in einem 200 ml Zweihalskolben unter Feuchtigkeitsausschluß mit 2 ml trockenem N,N-Dimethylformamid suspendiert und mit 10 ml frisch dest. Thionylchlorid versetzt. Die sofort einsetzende Gasentwicklung war nach 15 min abgeklungen. Die Lösung wurde dann noch für weitere 3 h am Rückfluß gekocht. N,N-Dimethylformamid und überschüssiges Thionylchlorid wurden im Vakuum abdestilliert und der Rückstand wurde noch dreimal mit jeweils 30 ml Petrolether (90°C) aufgerührt und es wurde erneut im Vakuum abdestilliert. Das erhaltene gelblich gefärbte Säurechlorid wurde dann in 30 ml Pyridin (getrocknet über Molsieb) gelöst und mit einer Lösung von 1.1 g (5.30 mmol) p-tert.-Butylphenyltetrazol in 20 ml Pyridin versetzt und

anschließend 2 h am Rückfluß gekocht. Die abgekühlte Lösung wurde in 300 ml Wasser eingegossen und der ausgefallene Niederschlag abgesaugt und getrocknet. Das erhaltene Rohprodukt wurde in Chloroform gelöst und zweimal mit je 100 ml 2N HCl extrahiert, und mit 100 ml Wasser gewaschen. Die organische Phase wurde über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und einrotiert. Nach Chromatographie mit Hexan/EE 1 : 1 über Kieselgel wurden 600 mg farbloses, stark blau fluoreszierendes 5,12-Bis-(5-p-tert butylphenyl-1,3,4-oxdiazol-2-yl)-6,11-dihydro-6,11-o-benzeno-naphthacen erhalten.

5

Schmelzpunkt 285°C–288°C.

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz;  $\text{DMSO-d}_6$ ):  $\delta$  = 1.38 (s, 18H, t-Butyl-H), 6.15 (s, 2H, Brückenkopf-H), 7.13–7.15 (m, 4H, Phenyl-H), 7.55–7.58 (m, 4H, Phenyl-H), 7.63–7.65 (m, 2H, Naphthyl-H), 7.75–7.78 (m, 4H, Phenyl-H) 8.04–8.06 m, 2H, Naphthyl-H), 8.15–8.18 (m, 4H, Phenyl-H).

10

### Beispiel 13

#### Synthese von 6-Brommethyl-11-chlormethylnaphtho triptycen

1.0 g (2.7 mmol) 6-Methyl-11-chlormethylnaphtho triptycen wurde in 150 ml trockenem Tetrachlorkohlenstoff suspendiert und zusammen mit 0.5 g (2.7 mmol) N-Bromsuccinimid, sowie 0.08 g (0.5 mmol) Diazoisobutyronitril (AZIBN) unter Bestrahlung mit einer 500 W Halogenlampe zum gelinden Rückfluß erhitzt. Nach 3 Stunden ließ man auf Raumtemperatur erkalten und trennte durch Filtration von dem ausgefallenen Succinimid ab. Es wurde auf 60 ml eingeeignet und bei 50°C durch Zugabe von Hexan kristallisiert. Nach Kühlen im Eisfach wurde der Niederschlag abgesaugt und getrocknet. Nach Umkristallisation aus  $\text{CCl}_4$ /Hexan wurde 440 mg (44%) 6-Brommethyl-11-chlormethylnaphtho triptycen als farblose Kristalle erhalten.

15

Schmelzpunkt: 291–295°C

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta$  = 5.19 (s, 2H, Brommethyl-H), 5.28 (s, 2H, Chlormethyl-H), 5.95 (d, 2H, Brückenkopf-H), 7.06–7.10 (m, 4H, Phenyl-H), 7.49–7.47 (m, 6H, 4 Phenyl-H, 2 Naphthyl-H), 8.01–8.03 (m, 2H, Naphthyl-H).

20

### Beispiel 14

#### Synthese von 1-Formyl-4-methyl-naphtho triptycen

10 g (28.7 mmol) 6-Hydroxymethyl-11-methylnaphtho triptycen und 1.0 g (2.9 mmol) Tetrabutylammoniumhydrogensulfat wurden in 200 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst und unter Rühren bei 0°C wurde eine Lösung von 2.85 g (7.0 mmol) Natriumdi-chromatdihydrat in einer Mischung aus 60 ml Wasser und 30 ml Schwefelsäure (= 6 M) langsam zugetropft. Nach Beendigung der Zugabe wurde weitere drei Stunden bei Raumtemperatur gerührt.

30

Nach Phasentrennung wurde die Wasserphase dreimal mit je Methylenechlorid (50 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden 2 x mit je 50 ml Wasser gewaschen und anschließend über Natriumsulfat getrocknet. Nach Einrotieren verblieben 10.0 g (100%) eines gelbgrünen Feststoffs.

35

Das Rohprodukt wurde aus Eisessig umkristallisiert. Man erhielt nach Trocknung 9.7 g (98%) 1-Formyl-4-methyl-naphtho triptycen als gelbgrünes Pulver.

Schmelzpunkt: 246–248°C

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{DMSO-d}_6$ , 400 MHz):  $\delta$  = 2.91 (s, 3H, Methyl-H) 6.30 und 6.90 (s, je 1 H, Brückenkopf-H), 6.90–7.10 (m, 4H, Phenyl-H), 7.55–7.59 (m, 6H, 4 Phenyl-H, 2 Naphthyl-H), 8.07–8.09 (m, 1 H, Naphthyl-H), 8.92–8.94 (m, 1 H, Naphthyl-H), 11.25 (s, 1 H, Aldehyd-H).

40

### Beispiel 15

#### Synthese von 6,11-Diformylnaphtho triptycen

2.0 g (4.49 mmol) 6-Brommethyl-11-chlormethylnaphtho triptycen wurde zusammen mit 3.0 g Natriumhydrogencarbonat in 30 ml DMSO suspendiert und drei Stunden bei einer Temperatur von 75–80°C gehalten. Anschließend wurde die Reaktionsmischung in Wasser eingegossen und der ausgefallene beige-gelbe Niederschlag abgesaugt. Nach Trocknung wurde in möglichst wenig Eisessig in der Siedehitze gelöst und durch Abkühlung wurde langsam kristallisiert. Nach Trocknung erhielt man 0.60 g (1.67 mmol, 37%) 6,11-Diformylnaphtho triptycen als leicht gelbe Kristalle.

50

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{DMSO-d}_6$ , 400 MHz):  $\delta$  = 6.80 (s, 2H, Brückenkopf-H), 7.11–7.13 (m, 4H, Phenyl-H), 7.59–7.61 (m, 4H, Phenyl-H) 7.65–7.67 (m, 2H, Naphthyl-H), 8.71–8.74 (m, 2H, Naphthyl-H), 11.26 (s, 2 H, Formyl-H).

55

### Beispiel 16

#### Synthese von 2,3,5,6-Bis(9,10-Dihydro-9,10-anthracenyl)-1,4-cyclohexadien

In einem 500 ml Dreihalskolben wurden bei Eiskühlung unter  $\text{N}_2$  10.0 g (56 mmol) Anthracen und 3.02 g (28 mmol)  $\text{p}$ -Benzochinon (frisch sublimiert) in 150 ml getrocknetem Methylenechlorid suspendiert. Anschließend fügte man 3.72 g (28 mmol)  $\text{AlCl}_3$  zu. Dabei verfärbte sich die Reaktionslösung von anfänglich röthlich nach tiefblau. Nach erfolgter Zugabe wurde das Eisbad entfernt und man rührte bei Raumtemperatur noch etwa 2,5 Stunden weiter.

60

Nach dieser Zeit wurden erneut 100 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  hinzugefügt und die Reaktionslösung auf Eis gegossen. Dabei fiel ein ockerfarbener Niederschlag aus, der im Methylenechlorid bei Raumtemperatur. In Lösung wieder in Lösung ging. Die Phasen wurden in einem Scheidetrichter getrennt, die Wasserphase zweimal mit 25 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  extrahiert und die vereinigten Methylenchloridextrakte getrocknet. Nach Abziehen des Lösemittels verblieb 7.36 g (56%) Rohprodukt als ein bräunlichbeiger Rückstand.

65

Zur Reinigung wurde in 75 ml Xylol refluxiert. Man ließ erkalten und saugte den Niederschlag ab.  
 Weitere Umkristallisation aus Dioxan lieferte 6.04 g (46%) weißes Produkt.  
 Schmelzpunkt: 247°C.

5

Beispiel 17

Synthese von Dihydrobistriptycenchinon

10 2.20 g (7.7 mmol) Triptycenchinon und 1.38 g (7.7 mmol) Anthracen wurden in 100 ml p-Xylol in einem 250 ml Kolben unter Schutzgas suspendiert. Beim Aufheizen auf Siedetemperatur entstand eine dunkelgelb gefärbte Lösung, aus der nach etwa 30 min gelbe Kristalle auszufallen begannen. Nach etwa 4 Stunden ließ man auf Raumtemperatur abkühlen. Der Niederschlag wurde abgesaugt, mit Xylol nachgewaschen und getrocknet.

15 Es wurden 3.20 g (90%) Rohprodukt erhalten (Schmelzpunkt: 298°C) Die Substanz wurde etwa 20 min in p-Xylol refluxiert. Nach Erkalten und Absaugen erhielt man 2.9 g (82%) Dihydrobistriptycenchinon als gelbliche Kristalle.  
 Schmelzpunkt: > 345°C  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta$  = 3.07 (m, 2H, alkyl-H), 4.70 (s, 2H, Brückenkopf-H), 5.53 (s, 2H, Brückenkopf-H), 6.35–6.39 und 6.81–6.85 (m, AB-System, zus. 4H, Phenyl-H), 6.91–6.97 (m, 4H, Phenyl-H), 7.13–7.19 (m, 4H, Phenyl-H), 7.32–7.38 (m, 4H, Phenyl-H).

20 Beispiel 18

Synthese von Bistriptycenhydrochinon

25 Unter  $\text{N}_2$  wurden 2.06 g (4.5 mmol) Dihydrobistriptycenchinon in 50 ml Eisessig unter Zugabe von 1.5 ml 48%ige wässrige Bromwasserstoffsäure suspendiert und auf Rückflußtemperatur erwärmt. Nach insgesamt 4 h Rückfluß ließ man erkalten, saugte den Niederschlag ab und wusch mit Wasser neutral. Das Bistriptycenhydrochinon wurde unter Sauerstoff- und Lichtausschluß getrocknet und aufbewahrt; man erhielt 1.74 g (84%) Rohprodukt.

Die erhaltene Substanz wurde unter  $\text{N}_2$  in Iso-Propanol umkristallisiert. Es wurden 1.44 g (70%) Bistriptycenhydrochinon als farblose kristalline Substanz erhalten.

Schmelzpunkt: 270°C (Zersetzung).

30

Beispiel 19

Synthese von Bistriptycenchinon

35 4.00 g (8.65 mmol) Bistriptycenhydrochinon wurden in 100 ml Eisessig suspendiert und bei 80°C mit 25 ml  $\text{HNO}_3$  (65%ig) versetzt. Die anfänglich weiße Suspension färbte sich augenblicklich tiefgelb und es fiel gelber Niederschlag aus. Es wurde nach beendeter Zugabe noch 1.5 Stunden refluxiert. Anschließend wurde abgekühlt, der Niederschlag wurde abgesaugt und mit  $\text{H}_2\text{O}$  neutral gewaschen. Zur Reinigung wurde die Substanz eine Stunde in  $\text{MeOH}$  am Rückfluß erhitzt; anschließend ließ man erkalten, der Niederschlag wurde abgesaugt und getrocknet. Es wurden 3.22 g (80%) Bistriptycenchinon als tiefgelbes Pulver erhalten.

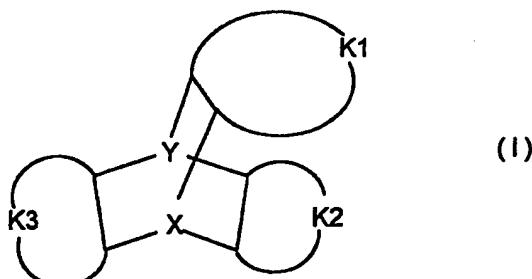
40 Schmelzpunkt: > 360°C

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta$  = 5.75 (s, 4H, Brückenkopf-H), 6.97 (dd,  $J$  = 6.8 Hz,  $J$  = 3.2 Hz, 8H, Phenyl-H), 7.36 (dd,  $J$  = 6.8 Hz,  $J$  = 3.2 Hz, 8H, Phenyl-H).

45

Patentansprüche

1. Verwendung von Triptycenderivaten der Formel (I) in Elektrolumineszenzvorrichtungen,



50

wobei die Symbole in der Formel folgende Bedeutungen haben:

55  $\text{K}^1$ ,  $\text{K}^2$ ,  $\text{K}^3$  sind, gleich oder verschieden, mono- oder polycyclische Systeme, die gegebenenfalls Heteroatome enthalten und die gegebenenfalls substituiert sind;

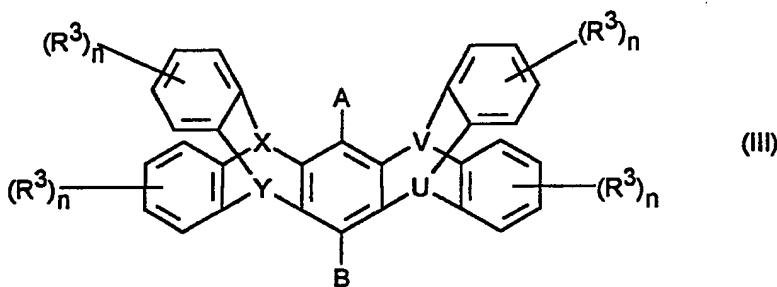
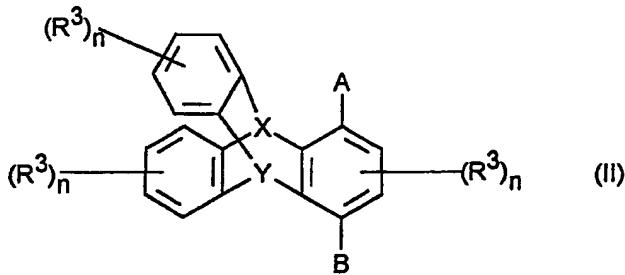
X, Y sind, gleich oder verschieden,  $\text{CR}^1$ , N, P, As,  $\text{SiR}^2$ ;

60  $\text{R}^1$  ist, gleich oder verschieden, H, Halogen, Pseudohalogen oder ein Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 30 C-Atomén, der gegebenenfalls auch Heteroatome enthält;

65  $\text{R}^2$  ist, gleich oder verschieden, ein Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 30 C-Atomen, der gegebenenfalls auch Heteroatome enthält.

2. Verwendung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eine der Gruppen K<sup>1-3</sup> in der Formel (I) ein Fluorophor ist.  
 3. Verwendung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Gruppen K<sup>1-3</sup> konjugierte Systeme sind.  
 4. Verwendung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Triptycenderivat eine Verbindung der Formel (II) oder Formel (III) ist,

5



wobei die Symbole und Indizes folgende Bedeutungen haben:

30

X, Y, U, V sind, gleich oder verschieden, CR<sup>1</sup>, N, P, As, SiR<sup>2</sup>;

R<sup>1</sup> ist, gleich oder verschieden, H, Halogen, Pseudohalogen oder ein Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 30 C-Atomen, der gegebenenfalls auch Heteroatome enthält;

R<sup>2</sup> ist, gleich oder verschieden, ein Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 30 C-Atomen, der gegebenenfalls auch Heteroatome enthält;

35

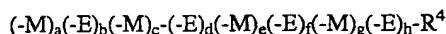
R<sup>3</sup> ist, gleich oder verschieden, F, Cl, Br, I, CN, NO<sub>2</sub>, eine unverzweigte oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 22 C-Atomen, wobei eine oder mehrere -CH<sub>2</sub>-Gruppen durch -O-, -S-, -SO<sub>3</sub>-, -O-CO-, -CO-O-, Aryl oder Heteroaryl (mit jeweils 4 bis 10 C-Atomen) ersetzt sein können, mit der Maßgabe, daß nicht zwei Sauerstoffatome unmittelbar miteinander gebunden sein dürfen, und wobei ein, mehrere oder alle H-Atome durch F ersetzt sein können, und wobei zwei am selben Ring befindliche Substituenten R<sup>2</sup> unter Ausbildung eines Ringes oder weiteren anellierten Ringsystems miteinander verknüpft sein können oder auch, gegebenenfalls partiell, hydriert sein können und Substituenten tragen können, mit der Maßgabe, daß die Zahl der Substituenten nicht größer ist als die Gesamtzahl der C-Atome;

40

n ist, gleich oder verschieden, 0, 1, 2, 3, 4, 5;

A, B sind, gleich oder verschieden, Gruppen der Formel

45



wobei die Symbole und Indizes folgende Bedeutungen haben:

50

M ist, gleich oder verschieden -CR<sup>3</sup>=CR<sup>6</sup>, -C≡C-, -CR<sup>7</sup>=N-, N=CR<sup>7</sup>-;

E ist, gleich oder verschieden, Pyrazin-2,5-diy, Pyridazin-3,6-diy, Pyridin-2,5-diy, Pyrimidin-2,5-diy, (1,3,4)-Thiadiazol-2,5-diy, 1,3-Thiazol-2,4-diy, 1,3-Thiazol-2,5-diy, Thiophen-2,4-diy, Thiophen-2,5-diy, Naphthalin-2,6-diy, Naphthalin-1,4-diy oder Naphthalin-1,5-diy, wobei eine oder zwei CH-Gruppen durch N ersetzt sein können, 1,3-Oxazol-2,4-diy, 1,3-Oxazol-2,5-diy, (1,3,4)-Oxadiazol-2,5-diy, 4,4'-Biphenylen, Anthracen-diy, Carbazol-diy, Benzoxazol-diy, Inden-2,5-diy, Inden-2,6-diy, wobei in den Ringsystemen ein oder mehrere H-Atome durch Reste R<sup>8</sup> substituiert sein können;

55

R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup> sind gleich oder verschieden

a) Wasserstoff, -F, -Cl, -CF<sub>3</sub>, -CN, NR<sup>9</sup>R<sup>10</sup>  
 b) ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest (mit oder ohne asymmetrisches C-Atom) mit 1 bis 20 C-Atomen, wobei

60

b1) eine oder mehrere nicht benachbarte und nicht terminale CH<sub>2</sub>-Gruppen durch -O-, -S-, -CO-, -CO-O-, -O-CO-, -O-CO-O- oder -Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>- ersetzt sein können und/oder  
 b2) eine oder mehrere CH<sub>2</sub>-Gruppen durch -CH=CH-, -C≡C-, Cyclopropan-1,2-diy, 1,4-Phenyl, 1,4-Cyclohexylen oder 1,3-Cyclopentylen ersetzt sein können und/oder  
 b3) ein oder mehrere H-Atome durch F, CN und/oder Cl ersetzt sein können;

65

R<sup>8</sup> ist gleich oder verschieden

a) -F, -Cl, -CF<sub>3</sub>, -CN, NO<sub>2</sub>  
 b) ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest (mit oder ohne asymmetrisches C-Atom) mit 1 bis 20 C-Ato-

men, wobei

5 b1) eine oder mehrere nicht benachbarte und nicht terminale  $\text{CH}_2$ -Gruppen durch -O-, -S-, -CO-, -CO-O-, -O-CO-, -O-CO-O-, -NH-, N( $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ -Alkyl), -N-Phenyl-, -N-Tolyl-, -N( $\text{C}_2\text{H}_5\text{-OCH}_3$ )- oder -Si( $\text{CH}_3$ )<sub>2</sub>-ersetzt sein können und/oder

b2) eine oder mehrere  $\text{CH}_2$ -Gruppen durch -CH=CH-, -C≡C-, 1,4-Phenylen ersetzt sein können und/oder

b3) ein oder mehrere H-Atome durch F, CN und/oder Cl ersetzt sein können;

10  $\text{R}^9, \text{R}^{10}$  sind gleich oder verschieden

a) Wasserstoff

15 b) ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest (mit oder ohne asymmetrisches C-Atom) mit 1 bis 20 C-Atomen, wobei

b1) eine oder mehrere nicht untereinander oder dem Stickstoff benachbarte  $\text{CH}_2$ -Gruppen durch -O-, -S-, -CO-, -CO-O-, -O-CO-, -O-CO-O-, oder -Si( $\text{CH}_3$ )<sub>2</sub>-ersetzt sein können und/oder

15 b2) eine oder mehrere  $\text{CH}_2$ -Gruppen durch -CH=CH-, -C≡C-, Cyclopropan-1,2-diyl, 1,4-Phenylen, 1,4-Cyclohexylen oder 1,3-Cyclopentylen ersetzt sein können und/oder

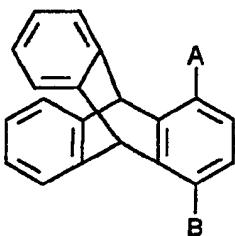
b3) ein oder mehrere H-Atome durch F, CN und/oder Cl ersetzt sein können und

b4)  $\text{R}^8$  und  $\text{R}^9$  zusammen auch einen Ring bilden können;

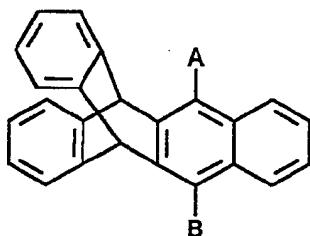
a, b, c, d, e, f, g, h sind unabhängig voneinander 0 oder 1.

20 5. Verwendung gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Summe der Indizes a-h in der Formel (II) oder (III) mindestens 1 beträgt.

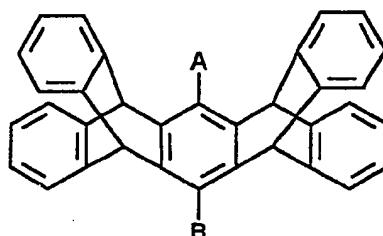
6. Verwendung gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Triptycenderivat der Formel (IV), (V) oder (VI) einsetzt,



(IV)



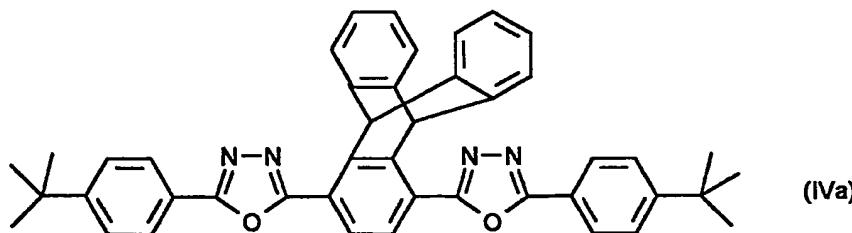
(V)



(VI)

wobei die Gruppen A und B die gleichen Bedeutungen wie in den Formeln (II)/(III) in Anspruch 4 haben.

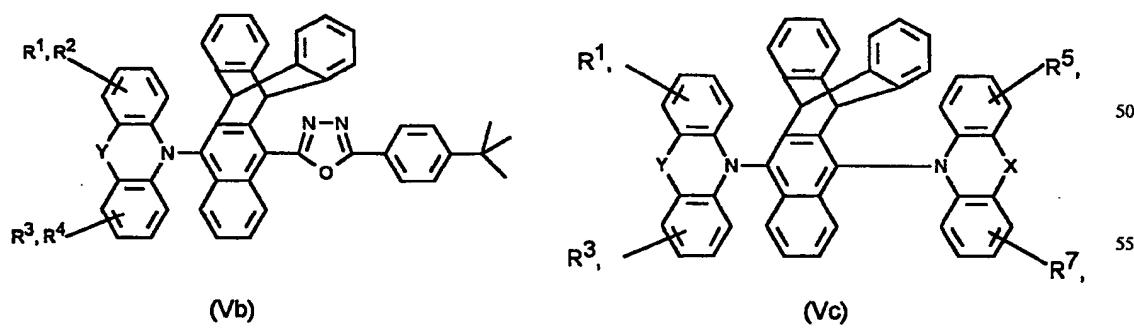
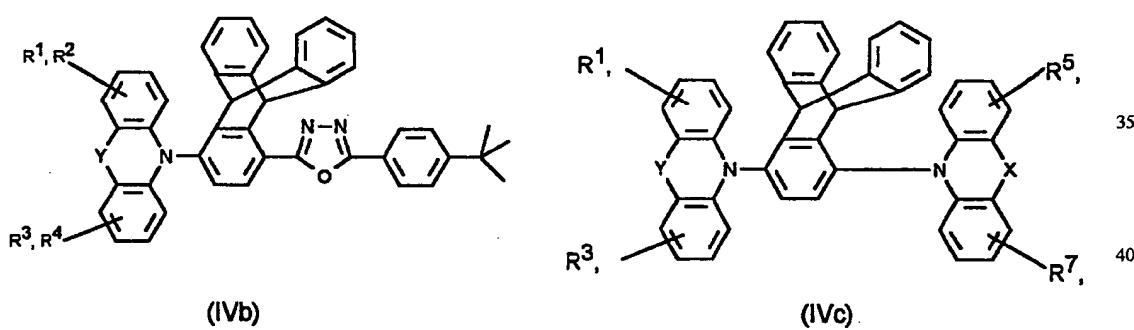
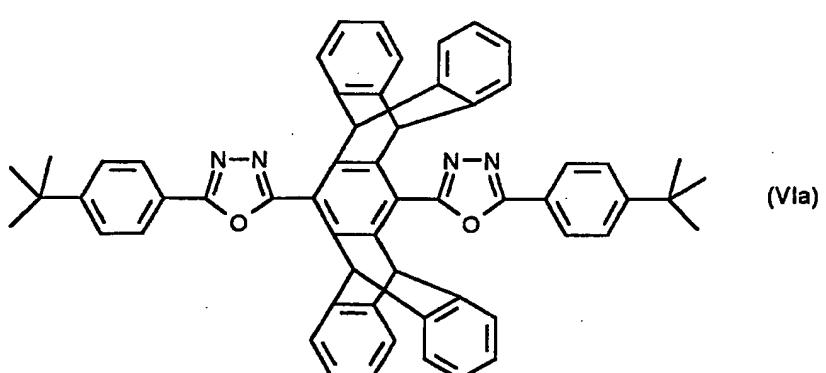
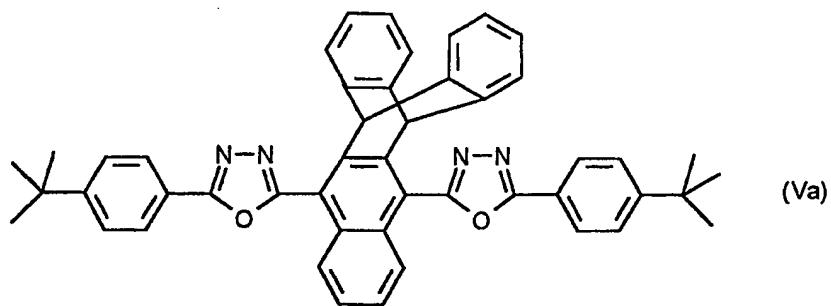
7. Verwendung gemäß Anspruch 6, gekennzeichnet durch ein Triptycenderivat aus der Gruppe (IV), (V), (VI) a-i:



55

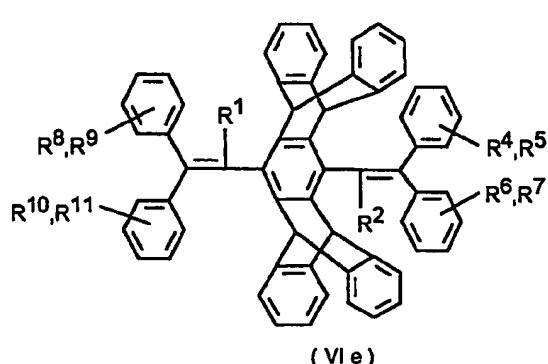
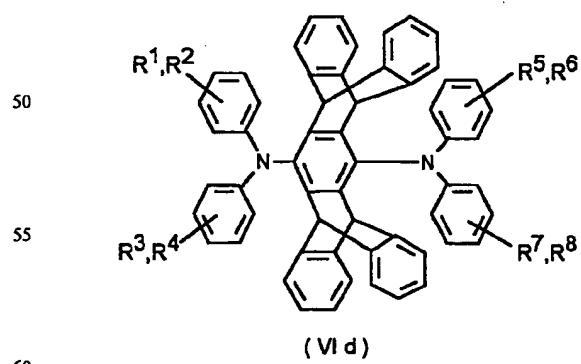
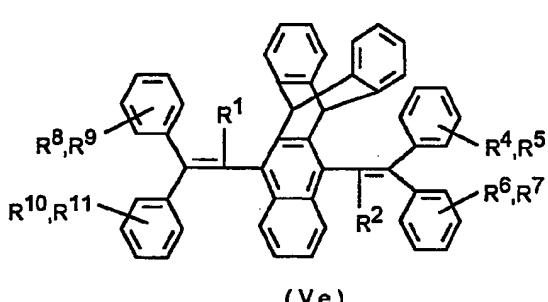
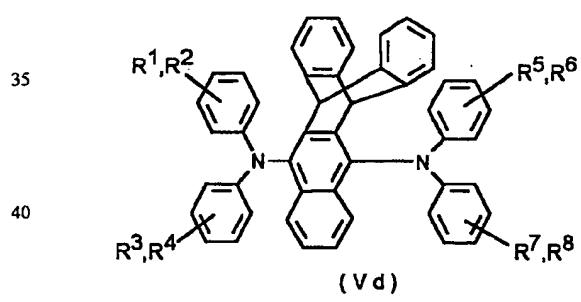
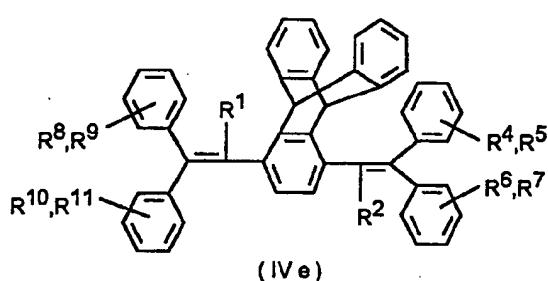
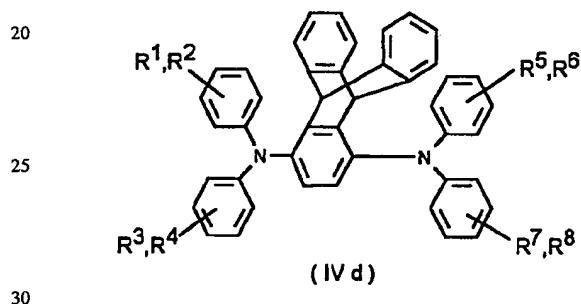
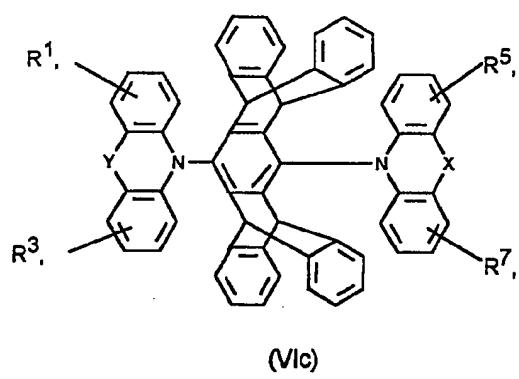
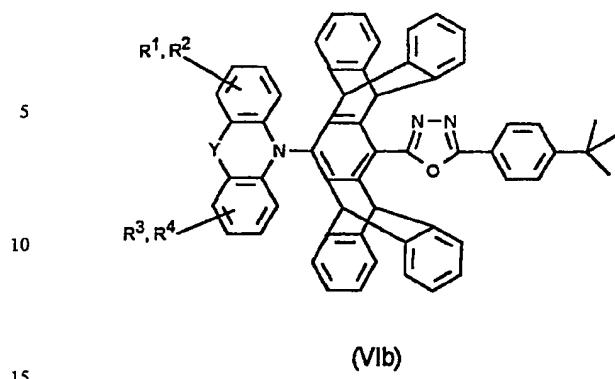
60

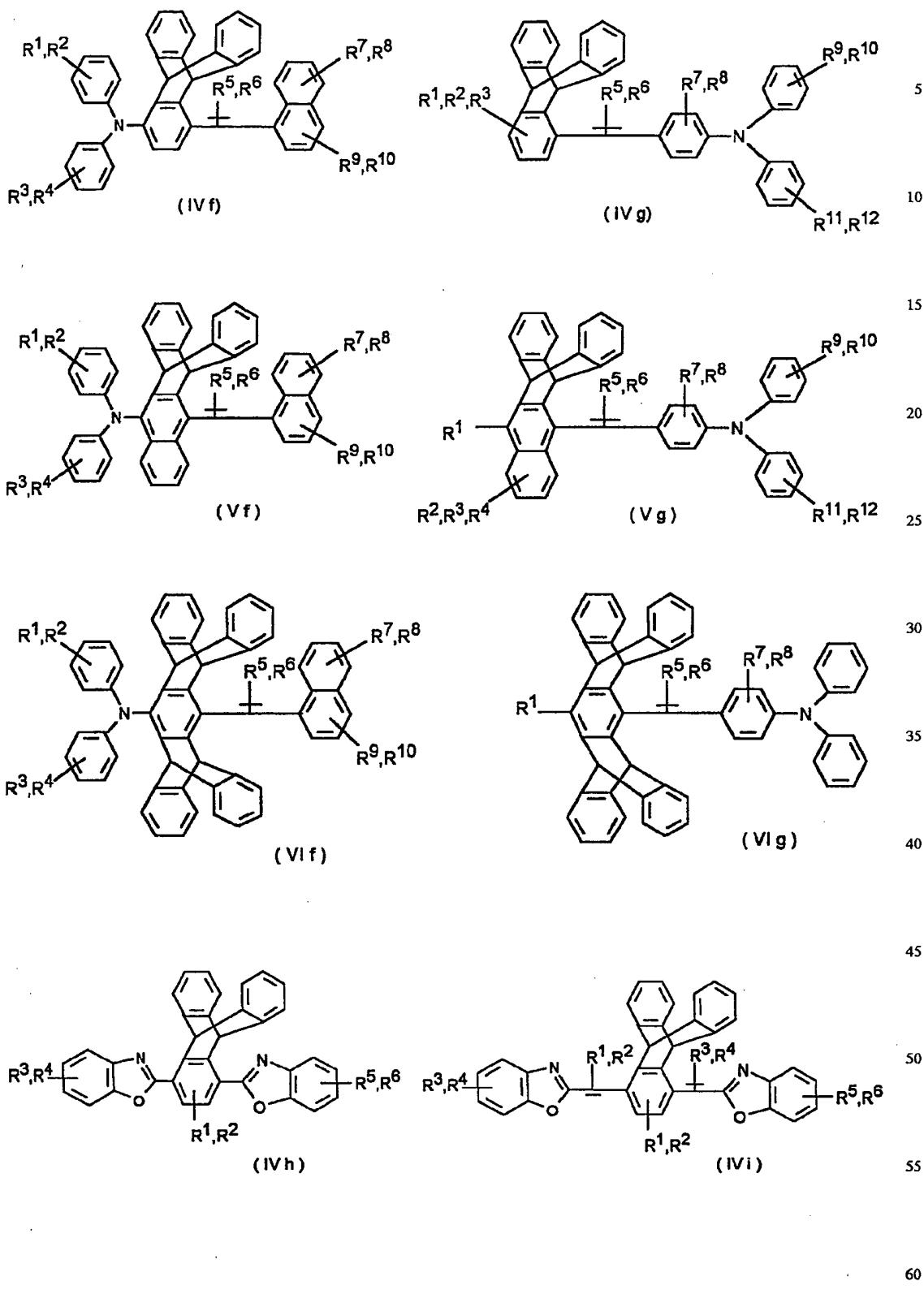
65

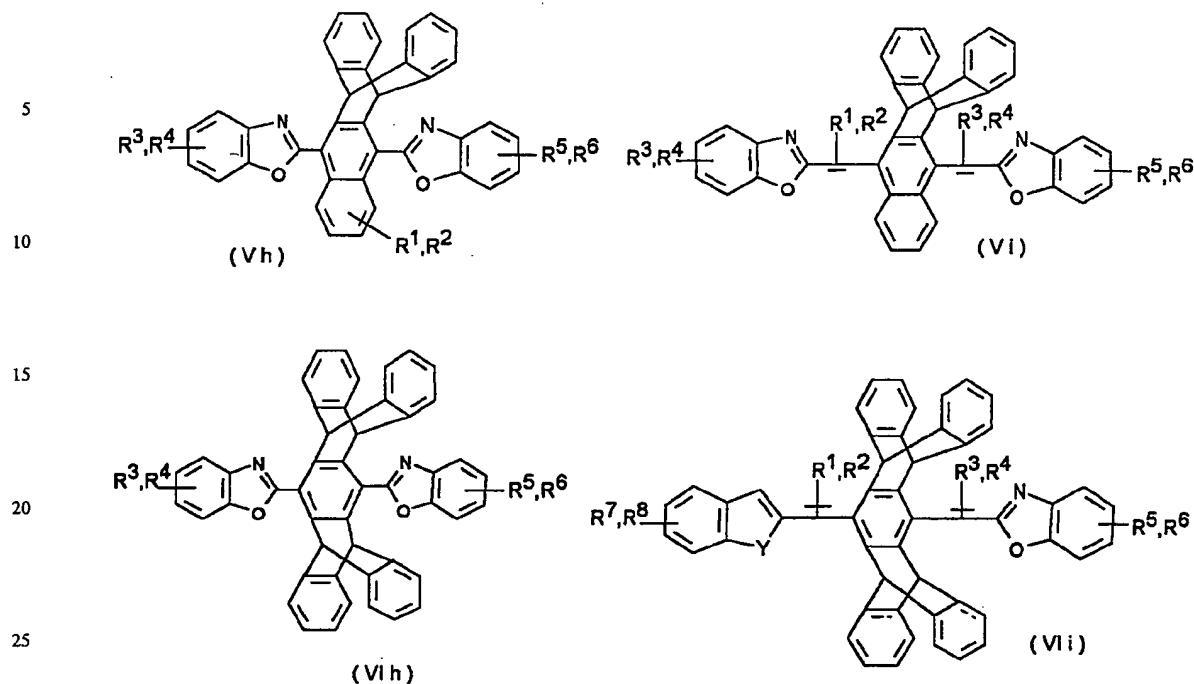


60

65







wobei die Symbole folgende Bedeutungen haben:

Y ist -O-, -S-, -NR<sup>11</sup>-, -CR<sup>10</sup>R<sup>11</sup>;

30 R<sup>1-11</sup> sind, gleich oder verschieden F, Cl, Br, I, CN, NO<sub>2</sub>, eine unverzweigte oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 22 C-Atomen, wobei eine oder mehrere -CH<sub>2</sub>-Gruppen durch -O-, -S-, -SO<sub>3</sub>-, -O-CO-, -CO-O-, Aryl oder Heteroaryl (mit jeweils 4 bis 10 C-Atomen) ersetzt sein können, mit der Maßgabe, daß nicht zwei Sauerstoffatome unmittelbar miteinander gebunden sein dürfen, und wobei ein, mehrere oder alle H-Atome durch F ersetzt sein können, und wobei zwei am selben Ring befindliche Substituenten R<sup>2</sup> unter Ausbildung eines Ringes oder weiteren anellierten Ringsystems miteinander verknüpft sein können oder auch, gegebenenfalls partiell, hydriert sein können und Substituenten tragen können, mit der Maßgabe, daß die Zahl der Substituenten nicht größer ist als die Gesamtzahl der C-Atome.

35 8. Triptycenderivat der Formel (I) in Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eine der Gruppen K<sup>1-3</sup> ein Fluorophor ist.

40 9. Triptycenderivat der Formel (II) oder (III) in Anspruch 4.

10. Elektrolumineszenzvorrichtung, enthaltend eine oder mehrere aktive Schichten, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eine aktive Schicht ein oder mehrere Triptycenderivate gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6 enthält.

45

50

55

60

65